



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

**LAURA JOHANSSON**  
**POLYMEERIRAAKA-AINEEN KEHITYS EKSTRUUSIOLLA**  
**VALMISTETTAVAAN SOVELLUKSEEN**

Diplomityö

Tarkastaja: professori Jyrki Vuorinen  
Tarkastaja ja aihe hyväksytty  
Automaatio-, kone- ja  
materiaalitekniikan tiedekunnan  
kokouksessa 8.6.2011.

## TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Materiaalitekniikan koulutusohjelma

**JOHANSSON, LAURA:** Polymeeriraaka-aineen kehitys ekstruusiolla valmistettavaan sovellukseen

Diplomityö, 56 sivua, 8 liitesivua

Toukokuu 2011

Pääaine: Muovit ja elastomeerit

Tarkastaja: professori Jyrki Vuorinen

Avainsanat: ekstruusio, seostus, lisäaine

Tässä työssä tarkoituksena oli optimoida ekstruusiolla valmistettavan muovituotteen raaka-aine lisäämällä siihen erilaisia orgaanisia ja epäorgaanisia lisä- ja täyteaineita. Lisäksi ekstruusion prosessointiparametrit ja suutin muokattiin vastaamaan polymeeriraaka-aineen tarpeita. Tutkimuskohteena oli kaksi kaupallista eri raaka-aineista valmistettua metallilangan johdinputkea, jotka analysoitiin mahdollisimman tarkoin niiden koostumusten selvittämiseksi. Käytettyjä analyyssimenetelmiä olivat esimerkiksi infrapunaspektroskopia, differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria ja pyyhkäisyelektronimikroskopia.

Ekstruusio on sulatyöstöprosessi, jolla voidaan valmistaa yksi- tai monikerroksisia putkia, kalvoja ja profiileja. Yksiruuviextruuderin on yksinkertaisin ekstruusiolaitteisto ja se muodostaa ekstruusiolinjan yhdessä suuttimen, jäähdytysaltaan ja vetokoneen kanssa. Ekstruusioprosessissa muovigranulaatit syötetään ekstruuderille erityisen syöttöyksikön kautta ja ruuvien pyöriessä granulaatit sulavat ja työntyvät suuttimen läpi. Suuttimelta sula muovi vedetään jäähdytysaltaaseen, jossa se jähmettyy muotoonsa. Valmis tuote voidaan leikata määrämittaan tai kelata kiepille. Ekstruusiossa käytettävän muovin ominaisuuksia voidaan muokata seostamalla siihen erilaisia lisä- ja täyteaineita. Lisäaineita ovat esimerkiksi palonestoaineet, pehmittimet ja stabilisaattorit. Täyteaineita, kuten talkkia tai kalsiumkarbonaattia käytetään yleensä muovin hinnan alentamiseen, mutta niillä voidaan myös vaikuttaa muovin ominaisuuksiin, kuten sulaindeksiin, tiheyteen, jäykkyyteen ja pinnan kovuuteen.

Kaupallisten näyteputkien analyyssien perusteella käytettäväksi matriisimateriaaliksi valittiin korkeatiheksinen polyeteeni, johon seostettiin joko pelkkää polytetrafluorieteenijauhetta tai sen lisäksi mikrokokoisia lasipalloja. Tavoitteena oli tuottaa metallia vasten mahdollisimman alhaisen kitkakertoimen omaava putkituote, joka olisi riittävän jämäkkä ja kestäisi mahdollisimman korkeita lämpötiloja. Seoksista valmistettiin näyteputket, joiden kitkaominaisuuksia testattiin työntämällä niiden läpi kuparipinnoitettua teräslankaa. Saatuja mittaustuloksia verrattiin kaupallisten tuotteiden vastaaviin arvoihin. Ominaisuuksissa ei päästy aivan kaupallisten putkien tasolle, mutta jo prosessointiparametrejä ja laitteistoa muokkaamalla sekä materiaalin koostumusta muuttamalla tuloksia saataisiin parannettua.

## ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Materials Science

**JOHANSSON, LAURA:** Improvement of polymeric material for extrusion application

Master of Science Thesis, 56 pages, 8 Appendix pages

May 2011

Major: Plastics and elastomers

Examiner: Professor Jyrki Vuorinen

Keywords: extrusion, mixing, additive

In this work the properties of polymeric material for extrusion application was improved by adding different organic and inorganic fillers to the polymer matrix. Also the processing parameters and die structure were modified to correspond with the polymeric materials requirements. Two commercial plastic wire guide pipes fabricated from different materials were analyzed to find out their composition. For example infra red spectroscopy, differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy were used as analyzing methods.

Extrusion can be used in making films, sheets, pipes, and profiles while extrusion coating and co-extrusion are methods to produce multilayer products for variety of applications. Single screw extruder is the simplest extrusion machine and it forms an extrusion line together with a die, cooling tank, and puller. The extrusion process starts when the plastic pellets are fed to the extruder screw via special feed system. As the screw rotates, the pellets melt and are forced through the die. Hot melt plastic is then pulled from the die to the cooling tank where it solidifies to a certain shape. The finished product can be cut into length or wound to a coil.

The properties of plastics can be altered by mixing additives and fillers to the matrix material. Additives can be, for example, flame retardants, plasticizers, or stabilators. Fillers like talc or calcium carbonate are typically used to lower the price of the plastic but they can also have other functions. By adding fillers it is possible to alter the properties of plastic, such as melt flow rate, density, stiffness, and surface hardness.

For the experiment high density polyethylene mixed with only polytetrafluoroethylene powder or the powder and glass microspheres were chosen on the grounds of analysis of the commercial pipes. The aim was to produce a low friction coefficient pipe with good stiffness and thermal stability. Pipe samples were produced from the polymer blends and their friction characteristics were tested by pushing a copper coated steel wire through them. The results of measurement were compared to the friction tests of the commercial pipes. The friction properties of self-manufactured pipes were not as good as commercial pipes. The properties could be improved by modifying the processing parameters and machinery and by altering the composition of the plastic material.

## ALKUSANAT

Tämä diplomityö tehtiin TTY:n Tukisäätiön avustuksella Muovi- ja Elastomeeritekniikan laboratoriolle syksyn 2010 ja kevään 2011 välisenä aikana. Osoitan lämpimät kiitokset työn tarkastajalle professori Jyrki Vuoriselle sekä diplomityössäni mukana olleille tutkijoille Katja Nevalaiselle ja Reija Suihkoselle neuvoista ja tuesta työni edetessä. Erityismaininta kuuluu erikoislaboratoriomestari Jyri Öhrlingille, jota ilman työn kokeellinen osuus ei olisi onnistunut. Osa työssä käytetyistä raaka-aineista oli Borealiksen lahjoittamia ja niiden nopeasta toimituksesta Tampereelle kiitokset Stephan Kneckille. Kiitos avusta myös Sinikka Pohjoselle ja Tommi Lehtiselle sekä koko muulle Muovi- ja Elastomeeritekniikan laboratorion henkilökunnalle.

Lisäksi tahdon kiittää perhettäni jatkuvasta tuesta opintojeni aikana. Jukalle kiitos aurinkoisesta keväästä.

Tampereella 31.5.2011

Laura Johansson

## SISÄLLYS

1.	Johdanto.....	1
2.	Ekstruusio .....	3
2.1.	Perinteinen ekstruusio.....	3
2.2.	Koekstruusio .....	8
2.3.	Kartioekstruusio .....	10
2.4.	Sekoitus ja raaka-aineet ekstruusiassa.....	11
3.	Analysointimenetelmät.....	15
3.1.	Spektroskopia.....	15
3.2.	Termiset menetelmät .....	16
3.3.	Mikroskopia .....	19
3.4.	Täyteainepitoisuus ja sulavirtaus .....	21
3.5.	Kolmipistetaivutus.....	23
4.	Kaupallisen putken koostumus .....	24
4.1.	Tutkittavat ekstruusionäytteet.....	24
4.2.	FTIR.....	24
4.3.	DSC .....	26
4.4.	TGA.....	27
4.5.	SEM ja EDS .....	28
4.6.	Polttokoe .....	29
4.7.	Sulaindeksi.....	30
4.8.	Kolmipistetaivutus.....	30
5.	Ekstruusiassa käytettävät polymeeriraaka-aineet .....	31
5.1.	Polyeteeni.....	31
5.2.	Polytetrafluorieteeni .....	33
5.3.	Lasipallot .....	34
5.4.	Vaihtoehtoisten materiaalien tarkastelua .....	35
5.4.1.	Polyeetterieetteriketoni .....	35
5.4.2.	Polyeetteri-imidi.....	36
5.4.3.	Erittäin korkean moolimassa polyeteeni.....	36
5.4.4.	Polypropeeni .....	36
5.4.5.	Molybdeenidisulfidi.....	38
5.4.6.	Boorinitridi.....	38
6.	Putken valmistus ekstruusiolla.....	39
6.1.	Alustavat testit.....	39
6.2.	Seostus .....	40
6.3.	Putkenvalmistuslaitteisto .....	41
6.4.	Putkinäytteiden valmistus .....	42
7.	Ekstruusiolla valmistetun putken testaus .....	45
7.1.	Kitkamittausmenetelmä .....	45
7.2.	Kitkamittaustulokset.....	46

7.3. Elektronimikroskopia .....	48
8. Loppupäätelmät.....	50
Lähteet.....	52
Liite 1: Polttokoe	
Liite 2: Sulaindeksimittaus	
Liite 3: Taivutuskoe	
Liite 4: Raaka-aineiden IR-spektrit ja DSC-käyrät	
Liite 5: Suuttimen piirustukset	

## TERMIT JA NIIDEN MÄÄRITELMÄT

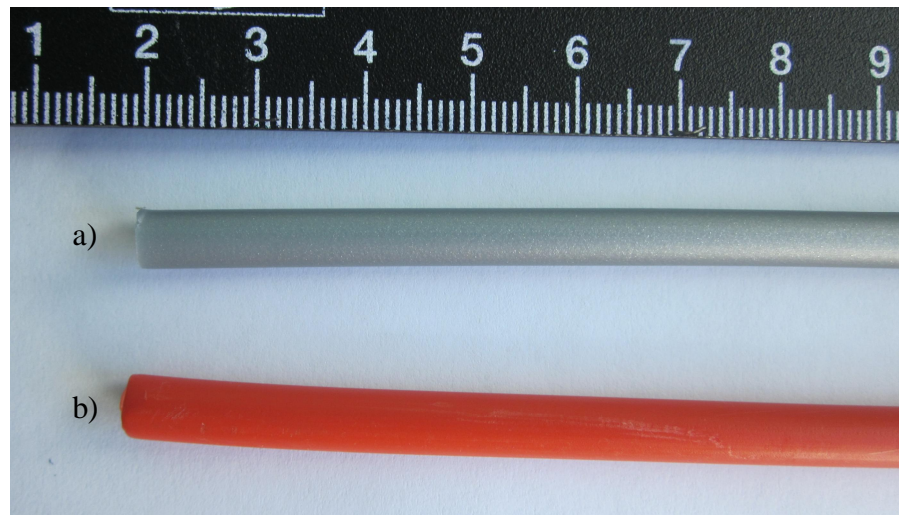
DSC	differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria (Differential Scanning Calorimetry)
EDS	alkuaineanalysaattori (Electron Dispersive Spectroscopy)
ESCR	vastustuskyky ympäristön vaikutuksia vastaan (Environmental Stress Cracking Resistance)
FEP	fluorattu etyleenipropyleni
FTIR	Fourier muunnos infrapunaspektroskopia (Fourier Transform InfraRed spectroscopy)
HDPE	korkeatiheyksinen polyeteeni
KBr	kaliumbromidi
LDPE	matalatiheyksinen polyeteeni
MDPE	keskimääräisen tiheyden polyeteeni
MFR	sulaindeksi (Melt Flow Rate)
p. %	painoprosentti
PTFE	polytetrafluorieteeni
PVDF	polyvinylideenifluoridi
SEM	pyyhkäisyelektronimikroskopia (Scanning Electron Microscopy)
TGA	termogravimetrinen analyysi (Thermogravimetric Analysis)

# 1. JOHDANTO

Ekstruusio on menetelmä, jolla voidaan valmistaa monenlaisia tuotteita, kuten putkia, kalvoja ja profiileja. Ekstruusio onkin yleisimpiä ja tärkeimpiä muovien sulatustyöstömenetelmiä ja sillä prosessoidaan jopa 36 p. % kaikista muovituotteista (vuonna 2004). Toiseksi yleisin prosessointimenetelmä on ruiskuvalu 32 p. %:lla. Ekstruusio on jatkuva prosessi ja tuotteet ovat yleensä puolivalmisteita, jotka vaativat jälkityöstöä ennen lopulliseen käyttökohteeseen siirtymistä. Muovimateriaalin käyttäytyminen prosessoinnin aikana on tunnettava, jotta voidaan valmistaa hyvälaatuinen tuote kustannustehokkaasti. Ekstruusion kannalta oleellisia ominaisuuksia ovat muovin virtauskäyttäytyminen ja hajoaminen korkean lämpötilan vaikutuksesta. Lopputuotteen ominaisuudet riippuvat pitkälti prosessoinnissa käytetyistä materiaaleista. Eri muovilaaduilla voidaan saavuttaa erilaisia ominaisuuksia. Samaan tuotteeseen on mahdollista myös yhdistää useampaa eri muovia joko kerroksittain tai sekoittamalla ne toisiinsa, mikä mahdollistaa edelleen laajemman ominaisuuskirjon. Muoveihin sekoitetaan yleisesti myös erilaisia lisä- ja täyteaineita, joilla voidaan vaikuttaa esimerkiksi kemialliseen kestävyYTEEN ja mekaanisiin ominaisuuksiin. [1,2]

Tässä diplomityössä tavoitteena on valmistaa ekstruusiolla muoviputkea, jonka sisäpinnan kitkakerroin on mahdollisimman alhainen. Tutkittavan putken on tarkoitus toimia metallisen langan johtimena ja sen moitteettoman toiminnan kannalta on tärkeää, että kitka putken sisäpinnan ja langan välillä on mahdollisimman pieni. Lisäksi huomiota tulee kiinnittää putken mittatarkkuuteen, sillä sisäreiän halkaisijan muutokset vaikeuttavat huomattavasti langan kulkua. Langasta irtoaa syötön aikana karstaa, joka saattaa aiheuttaa putken tukkeutumisen. Tästä syystä putken sisäpinnassa ei saisi olla rakenteita, jotka aiheuttavat karstan irtoamista. Valmistettavan putken ja kaupallisten putkien (kuva 1) ulkohalkaisija on suuruusluokkaa 5 mm ja sisähalkaisija 2.5 mm.





*Kuva 1. Kaupalliset putket. a) näyte 1 ja b) näyte 2.*

Käyttösovelluksessaan putken tulisi kestää hetkellisesti jopa 200 °C lämpötilaa. Langan syöttö tapahtuu työntämällä lankaa putken läpi, joten putken pitää olla riittävän jäykkää, jotta lanka ei nurjahda. Putki tulisi kuitenkin voida kiertää halkaisijaltaan 300 mm silmukalle ilman, että se vaurioituu. Myös putken metrihinnan pitää pysyä mahdollisimman alhaisena.

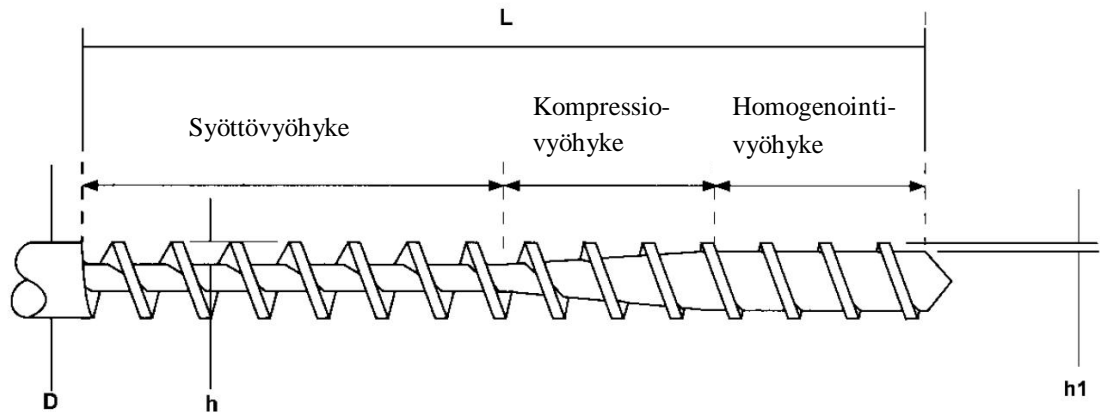
Tämän työn tavoitteena on selvittää, minkälainen materiaalikoostumus on optimaalinen hyvien liukuominaisuuksien mahdollistamiseksi. Selvitetään myös, millaiset hyvälaatuisen putken valmistamiseksi vaadittavat prosessointiolosuhteet ovat. Työ jakautuu kahteen osaan. Teoriaosuudessa tarkastellaan ensin yleisesti putken ekstruusiota sekä polymeerimateriaalien analysointimenetelmiä. Työssä käytettyjä tutkimusmenetelmiä ovat muun muassa erilaiset polymeerien termiset analysointimenetelmät ja IR-spektroskopia. Kokeellisessa osuudessa selvitetään kahden kaupallisen muoviputken materiaalivalinnat ja tarkempi rakenne. Tämän jälkeen valitaan tuotekehityksen kannalta potentiaalisimmat matriisi- ja täyteaineyhdistelmät, joista valmistetaan näytteitä putkiekstruusiolla. Näytteiden toimivuutta verrataan kaupalliseen putkeen ja tulosten perusteella tehdään jatkotoimenpide-ehdotuksia tuotteen ominaisuuksien optimoimiseksi.

## 2. EKSTRUUSIO

### 2.1. Perinteinen ekstruusio

Ekstruusiossessissa plastisoitu muoviraaka-aine puristetaan jatkuvatoimisessa sessissa suuttimen läpi. Ekstruuderin tehtävänä on siirtää muoviraaka-aine hopperista ruuvikanavaan, kuljettaa materiaali eteenpäin ruuvikanavassa samalla sitä sulattaen ja sekoittaen ja lopulta työntää sula suuttimen läpi. Ekstruusioilla voidaan valmistaa putkia, kalvoja ja profiileja ja sitä voidaan käyttää myös muovien sekoittamiseen. Ekstruusiolaitteistosta voidaan erottaa syöttöyksikkö (hopperi), plastisointiyksikkö (ruuvi ja sitä ympäröivä lämmitetty sylinteri), suutin, joka antaa muodon valmiille tuotteelle sekä ohjausyksikkö, jolla voidaan säätää ja seurata ekstruuderin toimintaa. Ssessissa muoviraaka-aine laitetaan syöttösuppilon eli hopperiin, jonka kautta se siirtyy ruuville. Ruuvi sulattaa muoviraaka-aineen pyörimisen aiheuttaman kitkan ja sylinterin lämmityksen avulla. Samalla se myös siirtää sulaa muovimassa eteenpäin ja puristaa sen lopulta suuttimen läpi. [3,4]

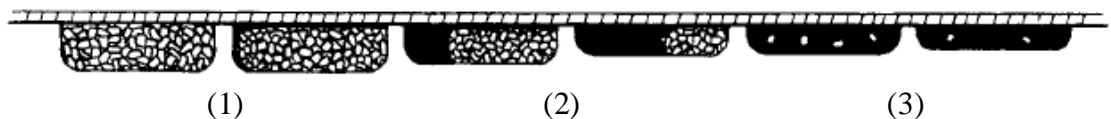
Käytettävän muovin valintaan ekstruusiossessissa vaikuttavat lopputuotteen halutut ominaisuudet sekä sessointimenetelmän aiheuttamat rajoitteet. Muovin viskositeetti sekä sulalujuus ovat oleellisia ekstruusiossessin onnistumisen kannalta. Viskositeetin tulee olla riittävän alhainen, jotta virtaus ruuvikanavassa on mahdollista. Se ei kuitenkaan saa olla liian alhainen, jotta muovi suuttimesta poistuttuaan pysyy muodossaan eikä katkea siihen kohdistetun vedon vaikutuksesta. Ekstrudoitava muovi voi olla amorfista tai osakiteistä. Osakiteisillä muoveilla on terävä sulamispiste, kun taas amorfiset polymeerit pehmenevät hitaasti lasittumislämpötilansa yläpuolella. Osakiteiset muovit virtaavat hyvin, kun sulamispiste on ylitetty, mutta amorfisten muovien virtaus on enemmän lämpötilariippuvaista. Tyypillisesti PVC:lle käytetään kaksiruuviekstruuderia sen lämpöherkkyyden takia ja polyolefiineille sekä muille kestopuoveille yksiruuviekstruuderia. Ruuvien tehtävänä on plastisoida, sekoittaa ja homogenoida muovimateriaali ja siitä voidaan erottaa erilaisia vyöhykkeitä, joilla on kaikilla oma tehtävänsä. Yksiruuviekstruuderin ruuvissa eri vyöhykkeitä on yleisimmin kolme: syöttö-, kompressio- ja homogenointivyöhykkeet. Kuvassa 2 on kolmivyöhykeinen yksiruuviekstruuderin ruuvi. Oleellisimpia ruuvien mittoja ovat pituuden suhde leveyteen (nk. L/D-suhde) ja puristussuhde, jolla tarkoitetaan syöttövyöhykkeen ruuvikanavan syvyyden suhdetta kompressiovyöhykkeen ruuvikanavan syvyyteen. [3,4,5]



Kuva 2. Kolmivyöhykkeinen yksiruuviekstruuderin ruuvi.  $L$  on ruuvin pituus,  $D$  on ruuvin leveys,  $h$  on ruuvikanavan syvyys syöttövyöhykkeellä ja  $h1$  on ruuvikanavan syvyys homogenointivyöhykkeellä. [2]

Syöttövyöhykkeellä ruuvin tarkoituksena on siirtää muovimateriaali tehokkaasti hopperista ruuville ja puristaa muovigranulaatit mahdollisimman tiukasti yhteen. Ruuvin pinnan ja muovin välisen kitkakertoimen tulisi olla mahdollisimman pieni ja sylinterin pinnan ja muovin välisen kitkakertoimen mahdollisimman suuri, jotta muovin liikkuminen eteenpäin ekstruuderilla olisi mahdollisimman tehokasta. Vaikka tavoitteena on pieni kitkan arvo, niin se on silti välttämätön. Ilman sylinterin ja muovin välistä kitkaa muovimateriaali pyörisi ruuvin mukana eikä liikkuisi eteenpäin. Syöttövyöhyke voidaan tarvittaessa urittaa kitkan kasvattamiseksi. Uritetun alueen pituus ei kuitenkaan saa olla yli 3,5 kertaa ruuvin halkaisijan mittainen, jotta paine ei nouse liian suureksi. [3,4,6]

Kompressiovyöhykkeellä muovi sulaa kitkalämmön ja sylinterin lämmityksen vaikutuksesta. Suurin osa sulamiseen tarvittavasta lämmöstä tulee kitkasta. Kompressiovyöhykkeellä ruuvikanavan syvyys laskee, jolloin paine kanavassa kasvaa. Ruuvikanavan madaltuminen on perusteltua, koska kiinteät muovigranulaatit vievät enemmän tilaa kuin sula muovi. Kompressiovyöhykkeen tarkoituksena on pitää paine riittävän korkeana ja pakottaa sulamattomien partikkeleiden väliin jäänyt ilma takaisin ruuvin alkupäähän, jolloin lopputuotteeseen ei muodostu huokosia. Tavoitteena on, että kaikki muovi on sulanut seuraavan vyöhykkeen alkuun mennessä (kuva 3). [5,7]

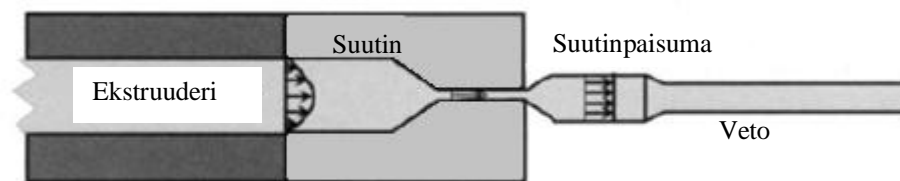


Kuva 3. Standardiruuvin sulamismalli. 1) syöttövyöhyke, 2) kompressiovyöhyke, 3) homogenointivyöhyke. [6]

Homogenointivyöhykkeen pääasiallinen tarkoitus on siirtää sula muovi ruuvilta suuttimelle ja sekoittaa se homogeeniseksi lopputuotteeksi. Ruuvikanavan syvyys pysyy tällä vyöhykkeellä vakiona. Muovi liikkuu spiraalimaisesti ruuvikanavassa, mikä

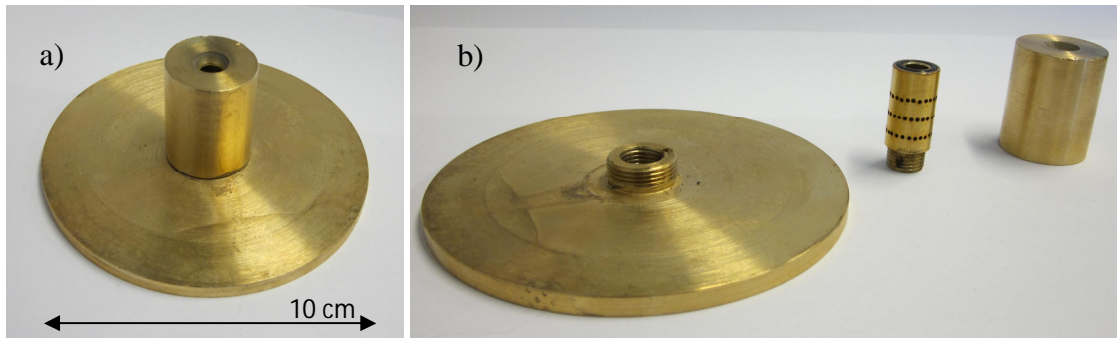
edesauttaa sekoittumista. Toisaalta tällä tavoin sekoittuminen ei ole kovin tehokasta ja sitä voidaanakin parantaa muuttamalla ruuvisegmenttien geometriaa matriisia tehokkaammin sekoittavaksi (ks. luku 2.4, Sekoitus ja raaka-aineet ekstruusiassa). Yksiruuviekstruudereita ei kuitenkaan pääasiallisesti käytetä muovien sekoittamiseen, vaan se tehdään ennen varsinaisen tuotteen valmistusta joko sekoittamalla kiinteässä tilassa olevat granulaatit keskenään tai esimerkiksi ajamalla seostettavat aineet kaksiruuviekstruuderin läpi. [5,7]

Ekstruusiuruuvi pumppaa sulan suuttimen läpi, jonka tehtävänä on antaa tuotteelle muoto. Suutin ohjaa molekyylien orientaatiota lopputuotteessa, joten sillä on vaikutusta valmiin tuotteen fysikaalisiin ominaisuuksiin ja pinnanlaatuun. Polymeerimateriaalien viskoelastisen luonteen ja suuttimessa olevan paineen vuoksi ekstruuderista poistuva muovimateriaali relaxoituu ulkoisen paineen laskiessa. Tämä aiheuttaa suutinpaisumaa (kuva 4). Suutinpaisuma johtuu pääasiassa sulan muovimateriaalin nk. muistiefektistä ja normaali-jännityksistä ja se ilmenee tuotteen poikkipinnan muodon muuttumisena. Yleensä valmiin ekstruusiotuotteen mittavaihtelut johtuvat kuitenkin ekstruuderista tai vetokoneesta, eivät suutinpaisumasta. [5]



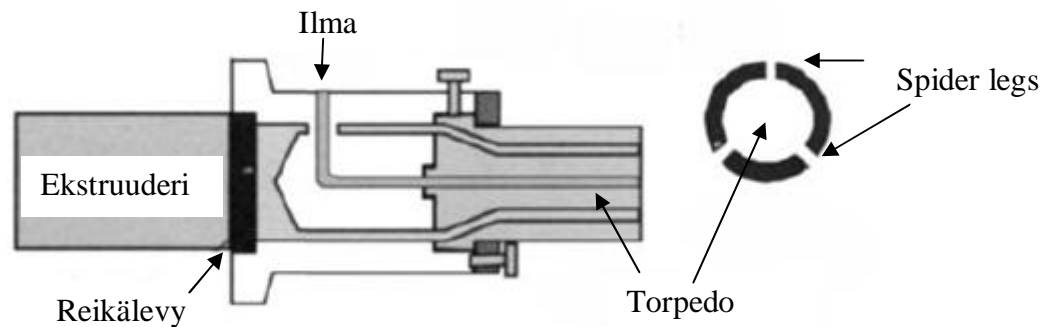
*Kuva 4. Kaaviokuva ekstruusioprosessin suuttimen jälkeisestä suutinpaisumasta. [5]*

Ekstruusioparametrejä säätämällä voidaan hallita suutinpaisumaa. Tässä oleellista on ekstruuderin syötön nopeuden ja vetokoneen nopeuden sovittaminen yhteen. Suuttimen riittävä pituus on oleellista hyvälaatuisen muovituotteen valmistuksessa, jotta sula muovi ehtii relaxoitua riittävästi minimoiden suutinpaisuman. Ekstruusiotuotteen poikkipinnan hallintaan voidaan tarvittaessa käyttää kalibraattoria. Sen tehtävänä on pakottaa ekstruusiotuote haluttuun muotoon (kuva 5). Joissain tapauksissa jäähdytyksen yhteydessä voidaan joutua käyttämään alipainetta, jonka avulla tuote saadaan pysymään putken muotoisena. Kalibraattori mahdollistaa osaltaan myös putkituotteiden sisähalkaisijan muuntelun. Ulkohalkaisijan pysyessä vakiona sisähalkaisijaa voidaan muuttaa kasvattamalla ekstruuderin tuottoa. Tällöin enemmän muovimassaa puristetaan samassa ajassa myös kalibraattorin läpi, jolloin sisähalkaisija pienenee. Kalibrointi vaikuttaa ekstruusiotuotteen seinämien sisäisiin jännityksiin, koska ekstruusiotuote jähmettyy ensin pinnaltaan ja vasta sitten sisältä. Jähmettyessään erityisesti osakiteisten muovien tilavuus pienenee, joka aiheuttaa jännityksiä lopputuotteeseen. [3,4]



Kuva 5. a) Kalibraattori b) kalibraattori purettuna.

Ekstruuderin pään kokoonpano sisältää reikälevyn, adapterin ja suuttimen. Reikälevyn tarkoituksena on saada sula muovi virtaamaan suoraan, toimia tiivisteinä ekstruuderin ja adapterin välillä ja suodattaa sulasta muovista epäpuhtauksia, kuten sulamattomia partikkeleita. Reikälevyn käyttö ei kaikissa tapauksissa ole pakollista. Adapteri on varsinaisen suuttimen ja ekstruuderin välissä oleva soviteosa. Se ei ole välttämätön, mikäli suutin on suunniteltu käytettävää ekstruuderia varten. Suuttimen muoto riippuu valmistettavasta tuotteesta. Esimerkki putken ekstruusioon käytettävästä suutinkokoonpanosta on kuvassa 6. Ekstruusiolle on tyypillistä aaltomainen sulan virtauksen vaihtelu. Virtausta voidaan tasata ekstruuderin ja suuttimen väliin liitettävällä sulapumpulla. Sulapumppu mahdollistaa lopputuotteen tarkemman dimensioiden hallinnan ja sen toiminta perustuu paine-eron mittaamiseen pumpun eri puolilla. Sulapumpun nopeus voidaan säätää tarkasti, joten suuttimelle annosteltava sulan määrä saadaan pysymään vakiona aikayksikköä kohti. [1,6]

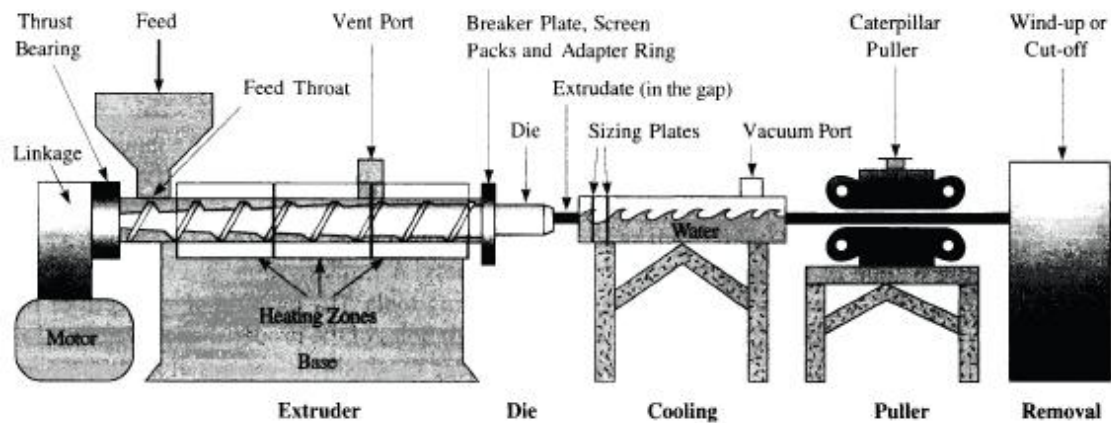


Kuva 6. Ekstruuderin pään kokoonpano. [5]

Putken ekstruusiassa suuttimen keskiosaan tarvitaan osa, mikä luo putken keskiosaan tyhjän tilan ja lopputuotteeseen putkimaisen rakenteen. Kyseistä osaa kutsutaan torpedoksi ja sitä paikallaan pitävät väkäset (spider legs) häiritsevät sulan virtausta jonkin verran ja saattavat aiheuttaa valujälkiä ja yhtymäsaumoja lopputuotteeseen. Suuttimen suunnittelussa tulee kiinnittää erityistä huomiota siihen, että muovisulan virtaus on mahdollisimman häiriötöntä. [1]

Ekstruusiotuotteen kalibrointiin liittyy olennaisena osana vetokone (puller), joka vetää tuotetta pois suuttimelta. Vetokoneen nopeus tulee säätää suhteessa ekstruuderin

tuottoon, sillä se vaikuttaa suoraan syntyvän lopputuotteen halkaisijaan. Vetokone tulee myös kohdistaa suoraan linjaan ekstruuderin kanssa, jolloin se ei aiheuta ylimääräisiä jännityksiä tai lopputuotteen vääntyilyä. Lisäksi ekstruusiosta tarvitaan jäähdytysyksikkö, jossa tuote jäähdytetään ja saadaan asettumaan muotoonsa. Lopuksi valmis ekstruusiotuote katkotaan määrämittaan tai kelataan kiepille. Kuvassa 7 on esitetty tyypillinen putken ekstruusiolinja. [3,4]



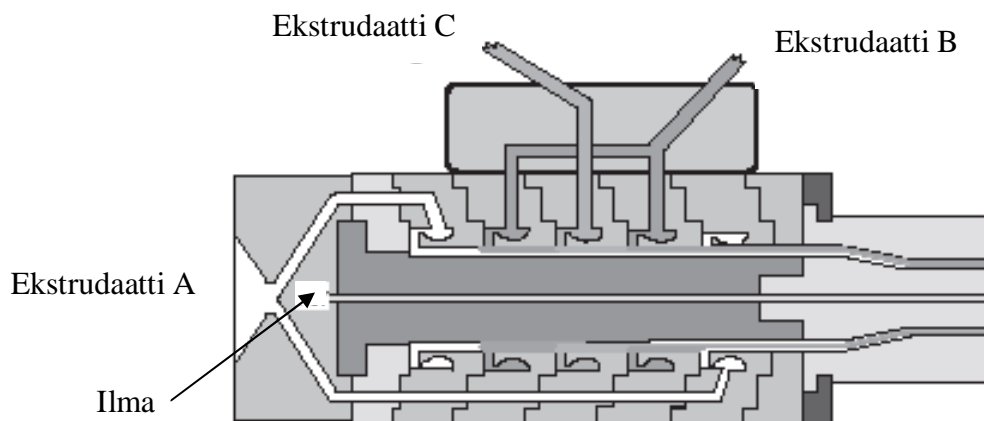
Kuva 7. Putken ekstruusioon käytettävä laitteisto. [8]

Tärkeimmät ekstruusioprosessin aikana säädettävät parametrit ovat sylinterin ja suuttimen lämpötila sekä ruuvien kierrosnopeus. Muut parametrit, kuten vetokoneen nopeus, ovat riippuvaisia lopputuotteeseen halutuista dimensioista, tai niitä ei voida säätää prosessin aikana. [5]

Ekstruuderin sulatusyksikköä, eli ruuvia ja sylinteriä lämmitetään muovin sulamisen helpottamiseksi. Käytettävää lämpötila ei kuitenkaan ole sama koko ruuvien matkalta, vaan se asetetaan vyöhykkeittäin. Eri muovilaaduille tarvitaan erilaiset lämpötila-asetukset, sillä amorfiset polymeerit vaativat hieman matalamman aloituslämpötilan kuin osakiteiset polymeerit. Oikealla aloituslämpötilalla varmistetaan sulan hyvä laatu. Lisäksi lämpötilaprofiilin tulee olla sellainen, että se varmistaa muovin sulamisen, mutta aiheuttaa mahdollisimman vähän termistä hajoamista. Liian korkeat lämpötilat voivat aiheuttaa palojälkiä ja lopputuotteen ominaisuuksien heikkenemistä. Ruuvien pyörimisnopeus puolestaan vaikuttaa ekstruuderin tuottoon. Liian korkea pyörimisnopeus voi aiheuttaa sen, että muovigranulaatit eivät ehdi sulaa tai sitten ne ylikuumenevat kitkan ansiosta. Myös paine ennen suutinta kasvaa korkealla pyörimisnopeudella. Ruuvien nopeus tulee säätää siten, että tuotteen laatu ei kärsi, mutta tuotto pysyy kuitenkin riittävän korkeana. [3,4,5]

## 2.2. Koekstruusio

Koekstruusioilla tarkoitetaan kaksi- tai useampikerroksisen tuotteen ekstruusiota ja sitä käytetään yleisimmin kalvomaisten tuotteiden valmistuksessa. Menetelmällä voidaan valmistaa myös erilaisia profileja ja putkia sekä tehdä raitaa valmistettavan tuotteen pintaan. Koekstruusioita käytetään yleisimmin kalvomaisten tuotteiden valmistuksessa. Koekstruusiossa eri muovit syötetään saman suuttimen läpi, jossa ne kiinnittyvät toisiinsa muodostaen yhden ekstruusiotuotteen (kuva 8). Jokaiselle muoville tarvitaan kuitenkin oma ekstruuderinsa muovisulan syöttöön. [3,4]



Kuva 8. Kolmesta eri muovista (A, B ja C) koostuvan viisikerroksisen putken koekstruusiosuutin. [5]

Koekstruusion avulla lopputuotteeseen voidaan yhdistää eri raaka-aineiden ominaisuuksia, kuten kemiallinen kestävyys, kaasujen läpäisemättömyys ja jäykkyydellä aikaan saatu mekaaninen tuki. Eri raaka-ainekerrosten välinen adheesio ja yhteensopivuus on tärkeää lopputuotteen ominaisuuksien kannalta. Monet muovit kiinnittyvät suoraan toisiinsa, mutta jotkin yhdistelmät vaativat erillisen liimakerroksen, jotta adheesio olisi riittävän hyvä. Yleensä polaariset muovit tarttuvat polaarisiin muoveihin ja polaarittomat polaarittomiin. Yhteensopivien muovien välinen adheesio syntyy, kun polymeeriketjut kietoutuvat toisiinsa kahden muovikerroksen rajapinnalla. Myös Van der Waalsin voimat ja uudelleenkiteytyminen vaikuttavat adheesioon. Taulukossa 1 on esitetty joidenkin muovien adheesiota toisiinsa. [1,5]

Polaarittomat ja polaariset muovit hylkivät toisiaan ja niiden välille tarvitaan adheesiokerros jostain sellaisesta muovista, joka on yhteensopiva kummankin kerroksen kanssa (esim. funktionalisoidut muovit, joiden pääketjuun liitetyt sivuryhmät voivat reagoivat molempien yhdistettävien muovimateriaalien kanssa). Kemialliset ominaisuudet kontrolloivat muovien välistä adheesiota. Adhesiivina voi olla esimerkiksi polyeteeni, johon on liitetty maleiinihapon anhydridi. Anhydridisivuryhmät voivat muodostaa kovalenttisia sidoksia tai vetysidoksia hydroksyyli- ja amidiryhmien kanssa. Mikäli liitettävät materiaalit ovat yhteensopivia, niiden välinen sidoslujuus riippuu

adheesiokerroksen paksuudesta, funktionalisoinnin määrästä (sivuryhmien määrä) sidoskerrospolymeeristä sekä prosessointiparametreista, kuten sulan lämpötilasta ja kontaktiajasta. Adheesiokerroksen paksuutta voidaan lisätä tiettyyn rajaan asti, jonka jälkeen sidoslujuus ei enää kasva. Paksumpi adheesiokerros mahdollistaa useampien sidosten muodostumisen sekä jännityksen jakautumisen suuremmalle alalle. Sivuryhmien määrä vaikuttaa puolestaan syntyvien kovalenttisten sidosten määrään niin, että mitä enemmän sidoksia on, sitä parempi on adheesio. Sulan lämpötilan nosto alentaa viskositeettiä eli polymeeriketjujen liike helpottuu, jolloin toisiinsa kemiallisesti yhteensopivien muovien välinen ketjujen kietoutuminen toisiinsa on helpompaa. Ketjujen liikkeessa myös funktionaaliset ketjujen osat osuvat todennäköisemmin kohdakkain. Kontaktiajalla tarkoitetaan sitä aikaa, jonka muovikerrokset ovat vastakkain sulatilassa ja kemiallisia reaktioita, kuten vety- ja dipoli-dipolisidosten syntymistä kerrosten välille voi tapahtua. Kontaktiaikaa voidaan kasvattaa pidentämällä ekstruusiosuutinta ja hidastamalla linjanopeutta. [5]

*Taulukko 1. Polymeerien välinen adheesio. [5,6,7,9]*

<b>Polymeeri</b>	LDPE	HDPE	PP	PS	PA6	PET	PC
LDPE	H	H	S	S	S	S	S
LLDPE	H	H	S	S	S	S	S
HDPE	H	H	S	S	S	S	S
PP	S	S	H	S	S	S	S
EVA	H	H	H	S	S	S	S
EVOH	S	S	S	S	H	S	S

H = hyvä adheesio, S = tarvitsee sidoskerroksen

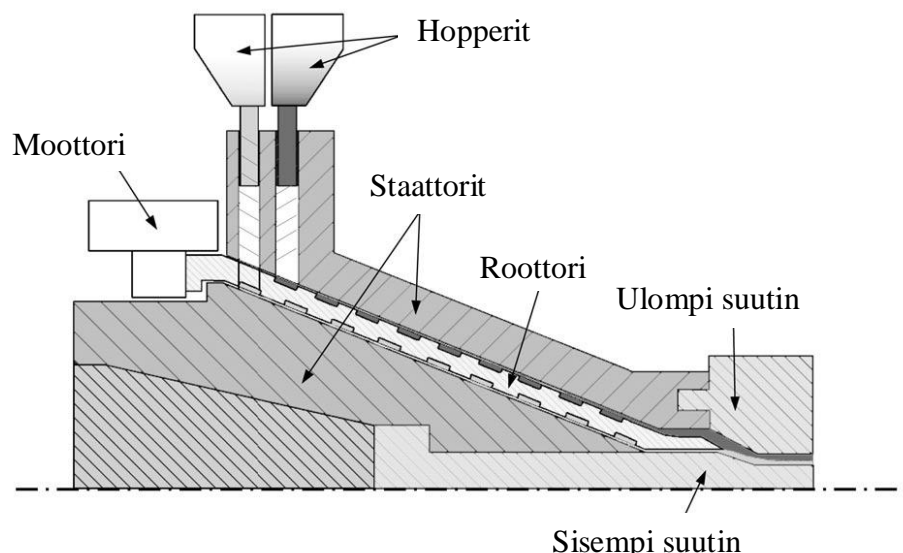
Yhteen liitettävillä muoveilla tulee olla samanlaiset sulaviskositeetit, jotta kerrosrakenteesta tulee stabiili. Sulaviskositeettien ollessa hyvin erilaiset matalamman sulaviskositeetin muovi pyrkii ympäröimään viskoosimman muovin aiheuttaen epästabiiliutta niiden väliseen rajapintaan. Kerrosten uudelleenjärjestäytymistä tapahtuu sulavirtojen yhdistymisen ja suuttimesta poistumisen välisellä matkalla. Suuttimen jälkeen jäähtymisen yhteydessä uudelleenjärjestäytymistä ei enää tapahdu. Suuttimen suunnittelulla on siis suuri merkitys koekstruusion onnistumiselle. Sulavirtojen tulee myös kohdata samalla nopeudella, koska eriävät nopeudet voivat saada aikaan rajapinnan epästabiiliutta. Yleinen ongelma koekstruusiossa on kerrospaksuusvaihtelu, jota voi esiintyä joko ekstruusio- tai poikittaisessa suunnassa. Mahdollisia syitä tähän ovat muun muassa väärin suunniteltu tai asennettu suutin, sulan lämpötilan vaihtelut suuttimen eri osissa, sulien yhteensopimattomat viskositeetit ja sulan paineen vaihtelut. Polymeerimolekyylien vähäinen orientaatio edesauttaa muovien yhteen liittymistä. Koekstruusiosuuttimen pitäisi olla melko pitkä sulan virtaussuunnassa. Jäähtytys ei saa myöskään olla liian nopea, jotta vierekkäisille muoveille jäisi mahdollisimman pitkä aika kiinnittyä yhteen. [5,10]



Kahden tai useamman polymeerin viskositeettien yhteensovittaminen voidaan tehdä esimerkiksi vertailemalla leikkausnopeuden ja viskositeetin välistä yhteyttä vähintään kolmessa eri lämpötilassa. Joidenkin muovien viskositeetit ovat herkkiä lämpötilalle ja toisten leikkausnopeudelle. Lämpötilaa ja leikkausnopeutta muuntelemalla voidaan löytää alue, jolla koekstruusio on mahdollista. Muovin sijoittuminen kerrosrakenteeseen vaikuttaa siihen kohdistuvaan leikkausjännitykseen. Erityisesti ohuen pintakerroksen muodostavaan muoviin kohdistuu korkeampi leikkausjännitys kuin paksumman keskikerroksen muoviin. Muovin lämmönkestoa voidaan tarvittaessa jonkin verran parantaa stabilisaattoreilla, mutta koekstrudoitavien muovien tulee olla työstöominaisuuksiltaan samankaltaisia prosessointimenetelmän luonteesta johtuen. [5,11]

### 2.3. Kartioekstruusio

Kartioekstruusiossa kaksi tai useampia polymeerejä ekstrudoidaan yhtäaikaaisesti yhden suuttimen läpi siten, että muodostuu yksi monikerroksinen tuote. Kartioekstruuderissa ei ole perinteistä ekstruusioruuvia, vaan se koostuu pyörivästä roottorista, jonka molemmille puolille on työstetty ruuvipinnat ja roottoria ympäröivistä kahdesta paikallaan olevasta staattorista (kuva 9). Nämä osat muodostavat yhdessä ”ekstruusioruuvien”. Sulan virtaus kartioekstruuderissa on täysin kolmiulotteista. Roottorin molemmille puolille voidaan syöttää muovimateriaalia, jolloin on mahdollista valmistaa enintään kaksikerroksinen tuote. Roottoreita lisäämällä kerrosten määrää saadaan kasvatettua. Sulat yhdistyvät roottorin kärjessä ennen suutinta. [12]



Kuva 9. Kaaviokuva kartioekstruuderista. [12]

Kartioekstruuderin etuja perinteiseen ekstruuderiin verrattuna on lyhyt muovin lämmitysaika, jonka seurauksena terminen hajoaminen vähenee. Valmistettavan

ekstruusiotuotteen homogeenisuus on myös hyvä, koska suuttimen rakenteesta johtuen tuotteeseen ei tule valujälkiä tai yhtymäsaumoja. Kartioekstruuderia voidaan käyttää puhalluskalvon ja putkien ekstruusioon sekä kaapeliin tai muiden vastaavien tuotteiden pinnoitukseen. [12]

## 2.4. Sekoitus ja raaka-aineet ekstruusiassa

Ekstruusiassa käytettävään matriisimuoviin voidaan seostaa erilaisia lisä- ja täyteaineita parantamaan prosessoitavuutta ja lopputuotteen ominaisuuksia. Lisä- ja täyteaineilla voidaan vaikuttaa esimerkiksi tuotteen mekaanisiin, sähköisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin, materiaalin käyttöikään, väriin, työstettävyyteen (reologia) sekä hintaan. Usein myös eri muoveja sekoitetaan keskenään. Tavoitteena on räätälöidä lopputuotteen ominaisuudet sovelluskohteeseen ja käyttöympäristöön sopiviksi. Mekaanisia ominaisuuksia voidaan parantaa erityisesti kuitumaisilla lisäaineilla, mutta myös partikkelimaisia lisäaineita käytetään joissain tapauksissa. Täyteaineet aiheuttavat matriisimuoviin epäjatkuvuuskohtia, mikä saattaa varsinkin partikkelimaisten täyteaineiden kanssa aiheuttaa ongelmia. Täyteaineen maksimipitoisuus matriisissa on materiaalikohtainen. Kun maksimiraja ylittyy, alkavat mekaaniset ominaisuudet laskea nopeasti. Myös muita lisä- ja täyteaineita, kuten antimikrobisia aineita, pinnoitteita, väriaineita, erilaisia stabilisattoreita (lämpö ja valo) sekä palonestoaineita käytetään tarpeen mukaan. [13,14]

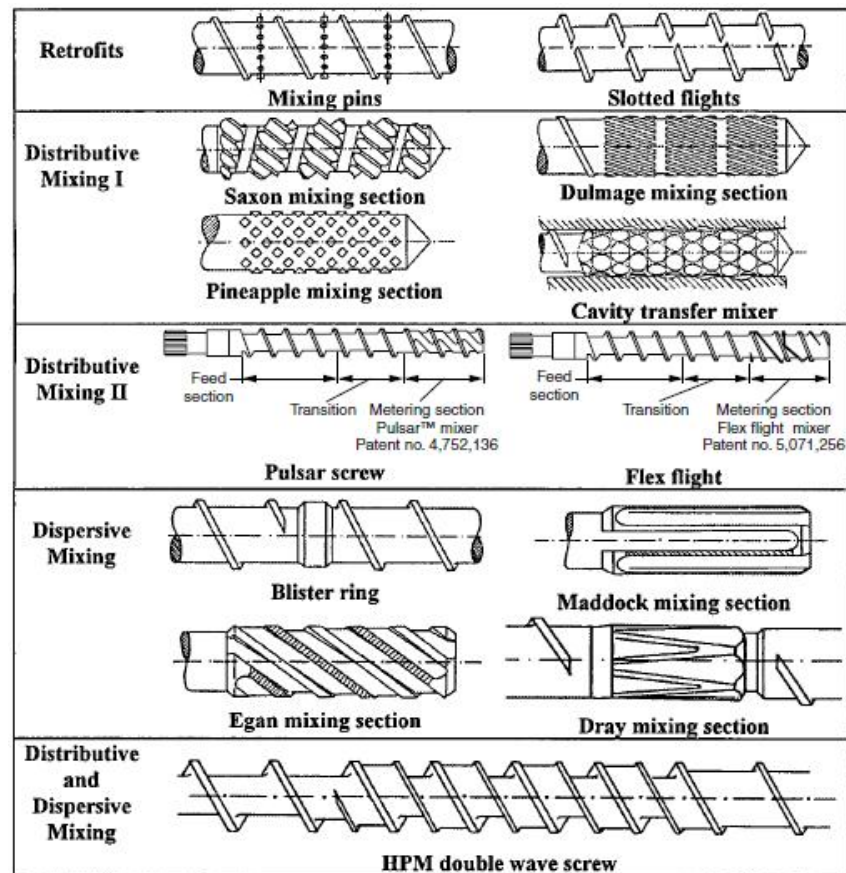
Muovin ja siihen lisättävän lisä- tai täyteaineen sekoittaminen riippuu monesta tekijästä, kuten sekoitettavien aineiden muodosta (jauhe, pelletit, neste, kuidut) ja raaka-aineiden yhteensopivuudesta. Kompaundointilaitteistot perustuvat nykyään pääasiassa ekstruusioon. Sekoitus voi perustua myös kemialliseen reaktioon, jossa sekoitettavat lisä- ja täyteaineet sekä polymeerit reagoivat keskenään. Näin voidaan helpommin varmistaa tasaisempi partikkelijakauma. Lisäaineiden sekoittuvuuteen vaikuttavat esimerkiksi materiaalien polaarisuus, pintakäsittelyt ja seostamisessa käytetty leikkausjännitys. Nanopartikkeleiden agglomeraatit ovat kooltaan mikrometriluokkaa ja agglomeraattien määrä lisääntyy täyteainepitoisuuden lisääntyessä. Pintakäsittelyllä voidaan vähentää partikkeleiden välistä vuorovaikutusta, jolloin lisäainepartikkeleiden agglomeroituminen vähenee ja sekoittuminen matriisimuoviin tehostuu. [14,15,16]

Sekoittaminen on helpointa, jos sekoitettavat materiaalit ovat suurin piirtein samankokoisina partikkeleina. Tällöin sekoitus voidaan tehdä kiinteässä tilassa ennen prosessointia ja lopullinen sekoittuminen tapahtuu tuotetta valmistavassa ekstruuderissa. Jauhetta ja pellettejä sekoitettaessa ongelmaksi muodostuu usein hienojakoisen jauheen erottuminen sekoituksen jälkeen materiaalin syötön yhteydessä. Tämä voi aiheuttaa lopputuotteeseen epätasaisen partikkelijakauman. Tässä tapauksessa sekoittaminen voidaan tehdä ensin sulatilassa kaksiruuviekstruuderilla, jonka jälkeen seoksesta

valmistetaan pellettejä. Esisekoitetusta raaka-aineesta voidaan tällaisissa tapauksissa valmistaa helpommin tasalaatuinen ekstruusiotuote. Erilaisia pellettien sekoittamiseen käytettäviä laitteita on paljon. Yksinkertaisimmillaan sekoitin voi olla betonimylly, johon sekoitettavat aineet punnitaan. Tämän tyyppisten sekoittimien ongelma on se, että niillä voidaan sekoittaa vain rajallinen määrä materiaalia kerrallaan. [5]

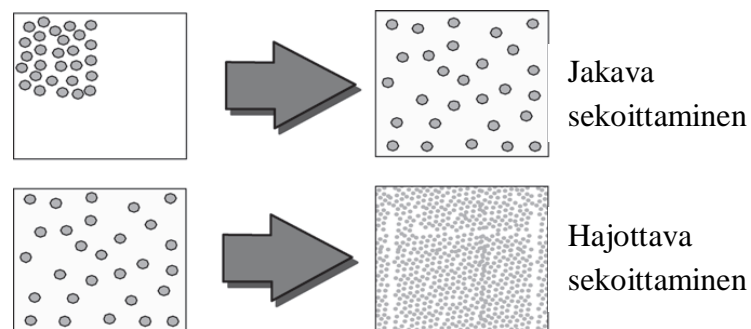
Jatkuvatoiminen sekoittaminen voidaan tehdä ekstruuderilla. Tällöin raaka-aineiden syöttöön ekstruuderille tulee kiinnittää erityistä huomiota. Yleensä käytetään joko gravimetrisia tai volumetrisiä syöttöyksiköitä. Gravimetrin toiminta perustuu raaka-aineiden annosteluun painon mukaan kun taas volumetri annostelee raaka-aineet tilavuuden mukaan. Näistä tarkempi on gravimetri, koska volumetrin käyttö vaatii erittäin tasalaatuisen ja hyvin virtaavan raaka-aineen, kun muovien prosessoinnissa raaka-aineet ovat usein pelletteinä tai jauheina. Kaikkien syöttöyksiköiden massavirrassa voidaan havaita oskillointia eli raaka-aineen syöttö ei ole täysin tasaista. Tämä saattaa aiheuttaa lopputuotteen koostumukseen vaihtelua ja näin vaikuttaa lopputuotteen ominaisuuksiin. [17]

Ekstruuderin ruuvin tulee olla sekoitukseen sopiva tai se voi sisältää erillisen sekoitusosan. Eri polymeereille on käytettävä hieman erilaisia ruuvigeometrioita johtuen muovien erilaisista lämmönkesto-ominaisuuksista. Sekoitusta tehostavat osat, kuten väkäset, renkaat sekä kehittyneemmät geometriat kuten Maddock- ja Saxton-sekoittimet lisäävät sulaan kohdistuvaa leikkausjännitystä, jolloin myös sulan lämpötila nousee. Kuvassa 10 on esitetty erilaisia sekoitusgeometrioita. Sekoitusosan suunnittelussa tulee huomioida sekoitusosan pituus suhteessa ruuvin pituuteen, polymeerin ja lisäaineiden lämpö- ja leikkausnopeuden herkkyys sekä haluttu vallitseva sekoitustyyppi. Useimmat sekoituselementit eivät johda muovisulaa eteenpäin ruuvikanavassa ja tästä syystä ne sijoitetaan ruuvin loppupäähän. [5,8,15]



Kuva 10. Erilaisia sekoitusosia. [8]

Sulatilassa sekoittaminen on helpointa toteuttaa kaksiruuviekstruuderilla, jonka sekoitusteho on huomattavasti yksiruuviekstruuderia suurempi. Sekä kaksi- että yksiruuviekstruudereilla tapahtuu jakavaa ja hajottavaa sekoittumista ekstruuderin tyypistä riippumatta. Jakava sekoittaminen on alhaisen leikkausjännityksen prosessi ja se soveltuu erityisesti kuitumaisten materiaalien, kiilteen ja leikkausnopeudelle herkkien polymeerien sekoittamiseen. Hajottava sekoittaminen tapahtuu korkealla leikkausjännityksellä ja se soveltuu erityisesti täyteaineiden, nestemäisten lisäaineiden ja kahden tai useamman polymeerin seosten sekoittamiseen. Hajottavassa sekoituksessa agglomeraatit jakaantuvat pienemmiksi osiksi kuin jakavassa sekoittamisessa (kuva 11). [5,7]



Kuva 11. Sekoitustyytit. [7]

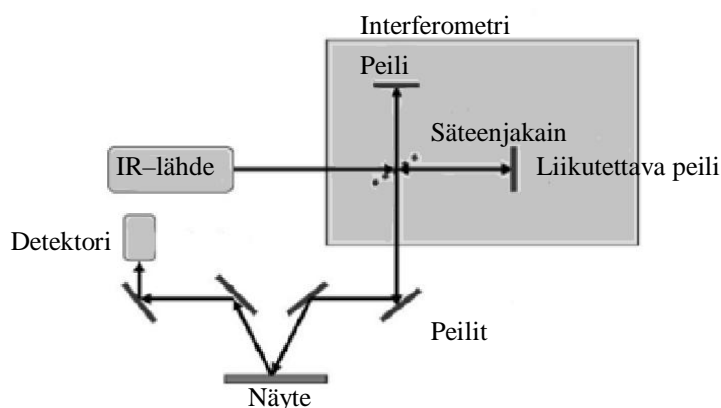
Kemiallisten reaktioiden käyttö kompaundoinnissa yleistyy. Reaktiot voivat olla esimerkiksi polymeroitumisreaktioita, ristisilloittumista, molekyyli­massan alentamista ja funktionaalisten ryhmien lisäämistä polymeeriketjuun. Seostuksen teko aloitetaan syöttämällä polymeerinen raaka-aine ekstruuderiiin, jossa se sulaa. Muiden reagoivien aineiden syöttö voi tapahtua myös tässä tai ne voidaan lisätä myöhemmin. Prosessissa voidaan joutua poistamaan syntyviä sivutuotteita, kuten kaasuja. Reagoivat aineet voivat olla eri muodoissa, kuten nesteinä tai kiinteinä aineina, minkä takia sekoittamisen on oltava luonteeltaan jakavaa. Prosessin kulkua suunniteltaessa on otettava huomioon reaktiolämpötilat sekä reaktioon kuluva aika, jotta prosessi onnistuu halutulla tavalla. [17]

### 3. ANALYSOINTIMENETELMÄT

Tässä työssä käytettiin useita erilaisia analyysimenetelmiä, jotka esitellään seuraavissa kappaleissa. Analyysin tavoitteena oli saada mahdollisimman tarkka kuva tällä hetkellä käytössä olevasta kaupallisesta putkinäytteestä ja sen koostumuksesta.

#### 3.1. Spektroskopia

Infrapunaspektroskopia, kuten Fourier muunnos infrapunaspektroskopia (Fourier Transfer InfraRed spektroskopy, FTIR), perustuu aineen kykyyn absorboida infrapunasäteilyä. Absorboitu säteily aiheuttaa molekyylien värähtelyä. Värähtelyt tapahtuvat spesifisillä taajuuksilla, joten sidokset ja molekyylit voidaan tunnistaa. Erityisesti polaariset funktionaaliset ryhmät näkyvät hyvin IR -spektrissä. Erilaisia värähtelyjä ovat muun muassa sidosten venyminen, taipuminen ja rotaatio. Fourier-muunnoksen ansiosta koko spektri voidaan saada laajalta aaltolukualueelta yhdellä mittauksella. FTIR-laitteiston pääkomponentteja ovat IR -lähde ja Michelsonin interferometri (kuva 12). Interferometrin ansiosta koko spektri voidaan analysoida hyvin nopeasti. [18,19]



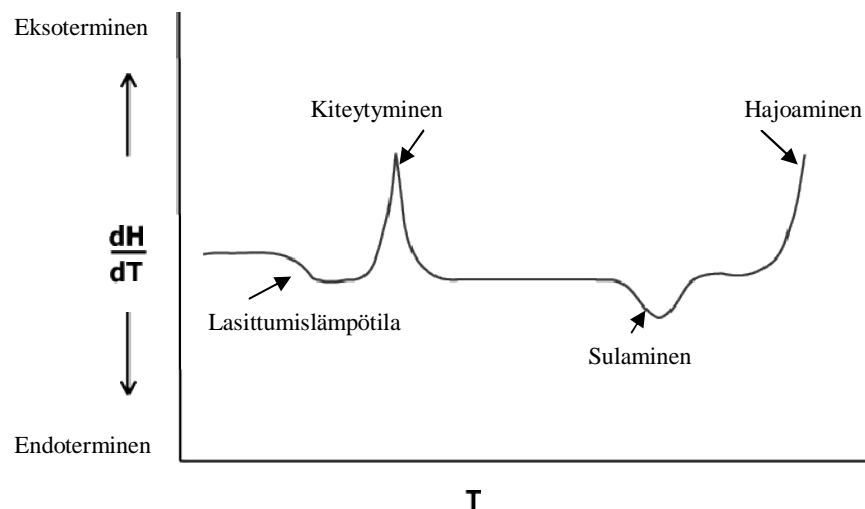
Kuva 12. Kaaviomainen esitys FTIR -spektrometristä. [19]

Michelsonin interferometri koostuu kahdesta kohtisuoraan toisiaan vastaan olevasta peilistä, joista toinen on liikuteltavissa. Puoliläpäisevä säteenjakainkalvo on peilien välissä. Kalvon materiaali pitää valita käytettävän aallonpituusalueen mukaan. Säteenjakainkalvona käytetään esimerkiksi KBr -levyä, joka on pinnoitettu rautaoksidilla tai germaniumilla. Kaliumbromidi on näkymätön infrapuna-alueella. Ideaalitapauksessa säteenjakain jakaa kolloidun sädekimpun puoliksi molemmille peileille. Peileiltä säteet heijastuvat takaisin jakaimelle, jossa ne yhdistyvät uudelleen. Tämä yhdistynyt sädekimppu on se, joka havaitaan infrapunaspektroskoopin

tunnistimella. FTIR ei vaadi tyhjiötä, joten se voidaan tehdä lähes missä tahansa ympäristössä. Myös nestemäisten näytteiden tutkiminen on mahdollista. Spektri voidaan kerätä sekä transmissio- että heijastusmuodoissa. Transmissiolla tarkoitetaan sitä, että signaali kerätään näytteen läpi kulkeneista IR-säteistä (KBr-tablettitekniikka, näyte jauhetaan, sekoitetaan kaliumbromidin joukkoon ja puristetaan näytetabletiksi). Heijastuneita säteitä tutkitaan usein ATR- eli kokonaisheijastustekniikalla, jossa näyte asetetaan esimerkiksi timantti- tai germaniumkiteen päälle ja infrapunasäteet ohjataan ensin kiteen läpi näytteelle ja edelleen kiteen kautta detektorille, jossa signaali voidaan tunnistaa. [19,20]

### 3.2. Termiset menetelmät

Differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrialla (Differential Scanning Calorimetry, DSC) voidaan tutkia muun muassa muovin sulamis- ja lasisiirtymälämpötilaa ja kiteisyysastetta. DSC-testissä mitataan aineen sitomaa ja vapauttamaa lämpö määrää lämpötilan tai ajan funktiona kun se käy läpi jonkin fysikaalisen tai kemiallisen muutoksen. Tuloksena saadaan käyrä, josta voidaan erottaa esimerkiksi sulamis- ja kiteytymispiikit (kuva 13). Piikkien pinta-alojen perusteella voidaan määrittää muutokseen tarvittavan lämmön määrä. [21,22]

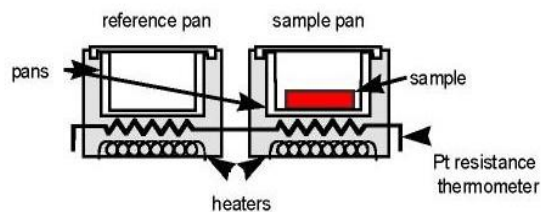


Kuva 13. Esimerkki osakiteisen muovin DSC- käyrästä. [23]

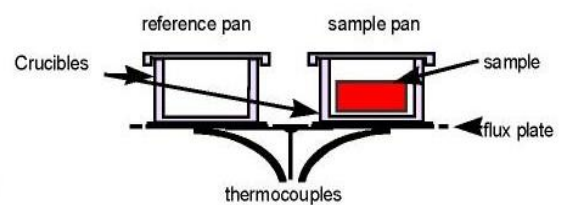
Differentiaalisessa pyyhkäisykalorimetriassa mitataan varsinaisen näytteen ja tunnetun referenssinäytteen käyttäytymistä lämpötilan muuttuessa. Näytteessä tapahtuvat muutokset ovat joko endotermisiä (lämpöä sitovia) tai eksotermisiä (lämpöä vapauttavia). Sulaessaan materiaali siis kuluttaa lämpöenergiaa sulamisprosessiin, eikä itse näytteen lämpötila nouse ennen kuin sulaminen on päättynyt. Referenssinäytteeksi valitaan yleensä sellainen materiaali, joka on inaktiivinen käytetyllä lämpötila-alueella. Tällöin varsinaisessa näytteessä tapahtuvat muutokset voidaan havaita vertaamalla sen lämmittämiseen tarvittavan energian määrää referenssinäytteen lämmittämiseen.

tarvittavaan energiaan. Tarkastelu voidaan tehdä myös vakiolämpötilassa, jolloin voidaan tutkia esimerkiksi näytteen pidempiaikaista lämmönkestoa. [21,24,25]

DSC-laitteistoja on olemassa kahta päätyyppiä (kuva 14) ja niiden pääkomponentit ovat uuni, lämmitysvastukset, lämpömittarit ja ohjausyksikkö. DSC-mittaukset voidaan suorittaa joko energiakompensaatio- ( $\Delta P$ , power compensated) tai lämpövuomenetelmällä ( $\Delta T$ , heat flux). Energiakompensaatio-DSC eli PC-DSC on alkuperäinen DSC, jossa sekä näytteellä että referenssillä on omat lämmittimensä. Näytteen ja referenssin lämpötilat pidetään koko testin ajan keskenään yhtä suurina säätämällä lämmitystehoa, jolloin voidaan mitata tuodun energian määrän eroa näytteiden välillä. Lämpövuoto-DSC eli HF-DSC koostuu puolestaan yhdestä lämmittimestä ja kahdesta näytteenpitimestä. Näytteenpitimet on yhdistetty metalliosalla, jonka lämmönjohtavuus on korkea ja tunnettu. Tämä takaa lämmön siirtymisen näytteen ja referenssin välillä. HF-DSC:n tarkkuus ei ole yhtä korkea kuin PC-DSC:n, mutta sillä päästään korkeampiin lämpötiloihin. [25]



Energiakompensaatio-DSC

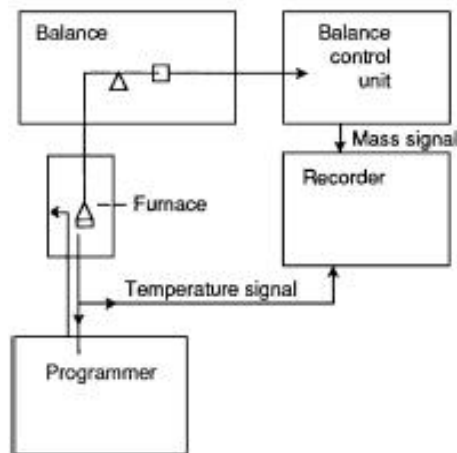


Lämpövuoto-DSC

Kuva 14. DSC-laitteistot. [26]

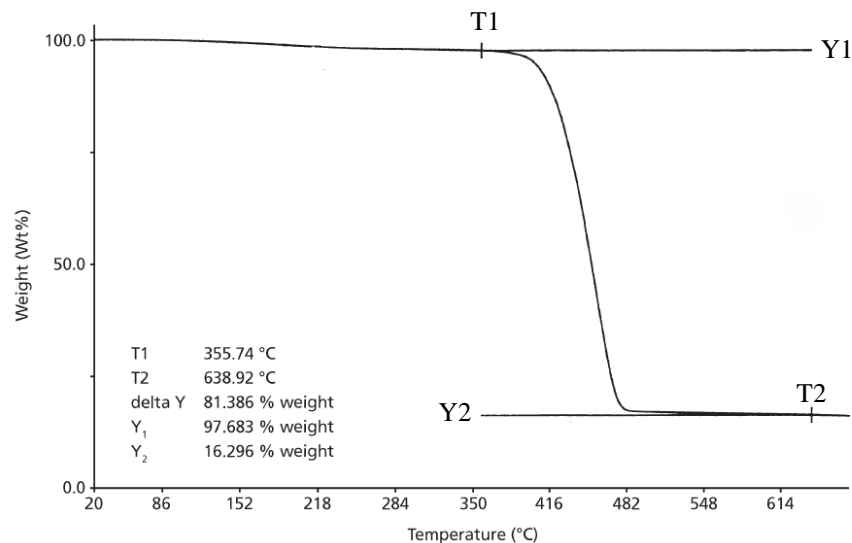
Termogravimetrisellä analyysillä (Thermogravimetric Analysis, TGA) tarkoitetaan näytteen painon muutoksen mittausta lämpötilan tai ajan funktiona. TGA-laitteiston pääkomponentit ovat uuni ja vaaka (kuva 15). Menetelmällä voidaan karakterisoida muovien hajoamislämpötiloja, lämmönkestävyyttä, hapettumista ja koostumusta, jos kyseessä on useamman muovin seos tai muovimatriisi sisältää erilaisia lisä- ja täyteaineita. Tutkittavan näytteen massa on yleensä joitakin milligrammoja, joten ongelmaksi saattaa muodostua näytteen edustavuus. [20,27,29]





Kuva 15. Kaaviokuva termogravimetrialaitteistosta. [30]

Termogravimetrialla saadaan mittaustuloksena massa-lämpötiläkäyrä. Tyypillisesti painonmuutos voidaan havaita, kun kiinteä aine reagoi tai hajoaa lämpötilan noustessa siten, että muodostuu uusi kiinteä yhdiste ja samalla vapautuu kaasumaista yhdistettä. Kuvassa 16 on esitetty TGA -käyrä, jossa matriisimateriaaliin on seostettu jotain mittaustilapötila-alueetta hajoamatonta ainetta. Tässä tapauksessa kyseessä on lasikuituvahvistettu nylon. [24,27,28]



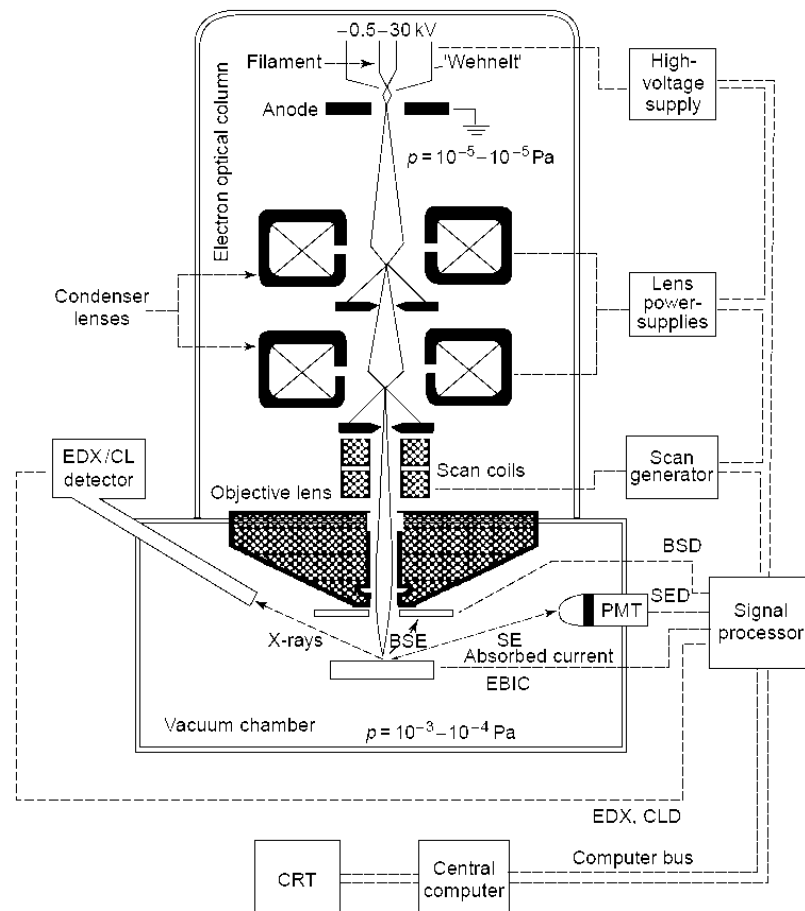
Kuva 16. Esimerkki TGA -käyrästä, jossa muovimatriisiin on seostettu analyysialueella hajoamatonta ainetta. [29]

Lämmitysnopeus vaikuttaa mittaustuloksiin siten, että suuremmalla lämmitysnopeudella termogrammi siirtyy suuremman lämpötilan suuntaan, eli hajoamislämpötilaksi saadaan korkeampi arvo kuin todellisuudessa. Tarkempaan termogravimetristä analyysia varten mittaukset suoritetaan useilla eri lämmitysnopeuksilla. Tuloksista voidaan laskea polymeerin hajoamisnopeus, aktivaatioenergia sekä hajoamisen nopeusvakion ja lämpötilan välinen yhteys. [29]

### 3.3. Mikroskopia

Pyyhkäisyelektronimikroskopia (Scanning Electron Microscopy, SEM) perustuu sähköä johtavan näytteen pommittamiseen primäärielektroneilla. Primäärielektronit aiheuttavat näytteessä erilaisia vuorovaikutuksia, jonka seurauksena näytteestä voidaan muodostaa kuva. [1,31,32] Primäärielektronit voivat edetä näytteessä energiaa menettäen (epäelastinen sironta) tai ilman merkittävää energian menetystä (elastinen sironta). Ensimmäisessä vaihtoehdossa epäelastisesti käyttäytyvän elektronin energia pienenee tietyllä määrällä ja energia siirtyy näytteeseen. Tämä aiheuttaa esimerkiksi elektronien irtoamista näytteestä, näytteen lämpenemistä ja röntgensäteilyä. SEM-kuvan muodostamisen kannalta tärkein on näytteestä virittymisen seurauksena emittoituva sekundaarielektroni (SE, secundar electron). Toisessa vaihtoehdossa elektroni tunkeutuu näytteeseen ja kulkee sen sisällä välillä suuntaansa muuttaen heijastuen lopulta näytteen pinnasta ulos. Tällaista elektronia kutsutaan takaisinheijastuneeksi (BSE, back scattered electron). [1,28]

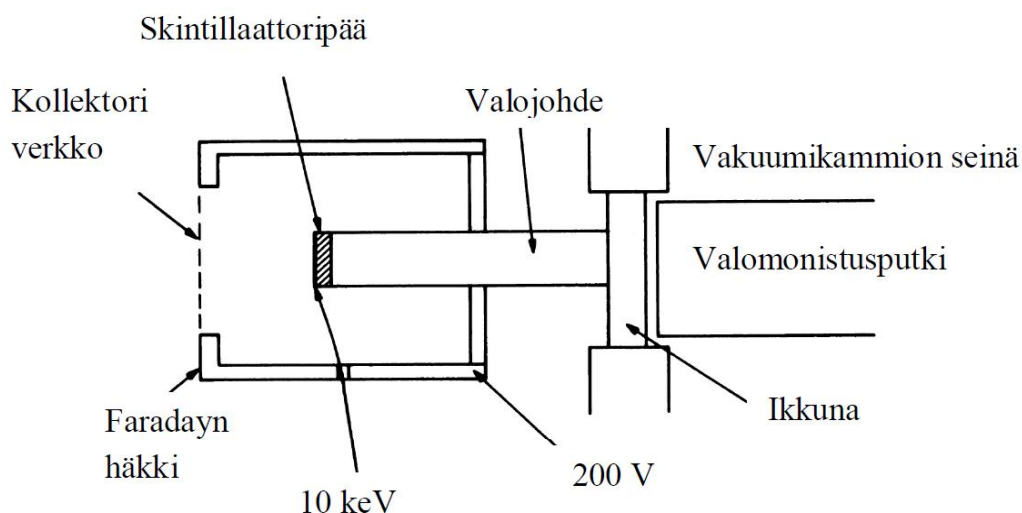
Elektronimikroskoopin pääkomponentteja ovat elektronilähde, sähkömagneettiset linssit, näytteen tunnistamiseen ja analysointiin käytettävät laitteet sekä tyhjiön muodostamiseen tarvittavat laitteet (kuva 17). Elektronilähde voi olla esimerkiksi volframilanka, jonka käyttö perustuu termiseen emissioon. Muita mahdollisia elektronilähteitä on lantaaniheksaboridi ( $\text{LaB}_6$ ) ja kenttäemissiolähde (FEG, field emission gun). Muodostetun elektronisuihkun kokoa ja muotoa ohjaavat sähkömagneettiset linssit, apertuuriaukot (hajasäteilyn karsiminen), stigmaattori (korjaa elektronisäteen poikkipinnan ympyrän muotoiseksi) sekä pyyhkäisykela, jolla elektronisuihku saadaan pyyhkimään näytteen pintaa. [32]



Kuva 17. Pyyhkäisyelektronimikroskoopi. [32]

Tärkeimpiä muunneltavia parametreja SEM:n käytön yhteydessä ovat kiihdytysjännite (yksityiskohtien ja kontrastin parantaminen), elektronisuihkun virta-arvo (erotuskyvyn parantaminen, näytteestä emittoituvien elektronien määrän muuttaminen), työskentelyetäisyys sekä apertuuriaukon koko (erotuskyvyn ja syvyydestarkkuuden parantaminen). [28,33]

Näytteestä heijastuneet elektronit kerätään tunnistimelle ja muutetaan tietokoneella luettavaan muotoon eli kuvaksi. Yleisimmin käytetään Everhart-Thornley-tunnistinta eli ET -tunnistinta (kuva 18). Sen pääkomponentteja ovat valomonistusputki, valojohde, skintillaattori ja metalliverkosta tehty kollektori. Kollektoriverkkoon kytketään positiivinen jännite, joka vetää emittoituneet sekundaarielektronit tunnistimelle. Myös sellaiset sekundaarielektronit, jotka ovat tunnistimen suhteen katvealueella, saadaan kerättyä positiivisen varauksen avulla. Tästä johtuen elektronimikroskooppikuviin saadaan kolmiulotteinen vaikutelma. Skintillaattorissa saatu elektronisignaali muutetaan optiseen muotoon ja ohjataan valojohdetta pitkin valomonistusputkeen, jossa valo muodostaa nk. valoelektronin ja signaali vahvistetaan. Lopuksi signaali ohjataan näytölle, josta kuvaa voidaan analysoida. [30,33]



Kuva 18. Everhart-Thornley-tunnistin. [30]

Elektronimikroskoopilla voidaan nykyään analysoida hyvin monenlaisia näytteitä, mutta yleisimmin näytteeltä vaaditaan sähkönjohtavuutta ja kiinteää olomuotoa myös tyhjiössä. Tästä syystä muovimateriaaleista tehtävät näytteet tulee pinnoittaa ennen SEM-analyysiä esimerkiksi kullalla tai grafiitilla sähköä johtaviksi. Pinnoitteen tulee olla riittävän ohut ja rakenteeton, jolloin se ei häiritse kuvan tulkintaa. [33]

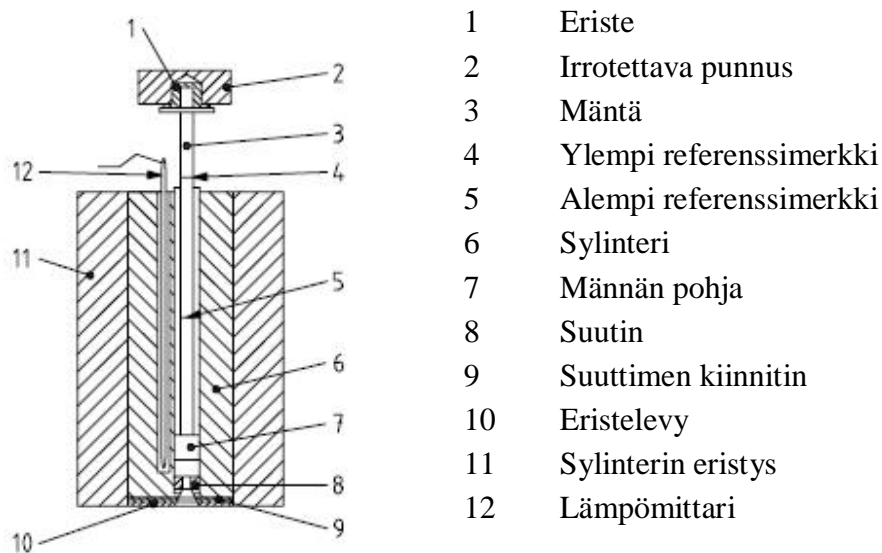
SEM-laitteistoon voidaan liittää erilaisia analyysilaitteita. Näytteiden mikroanalysointiin käytetään usein EDS-laitetta (energy dispersive spectrometer, energiadiispersiivinen menetelmä), minkä toiminta perustuu näytteen emittoimien karakterististen röntgensäteiden intensiteetin ja energian mittaukseen. Röntgensäteilyä syntyy, kun näytteeseen kohdistettu elektronisuihku saa aikaan näyteatomien varautumista. Varautumistilan purkautumisen yhteydessä, kun atomin ulommalta kehältä siirtyy elektroni sisemmän kehän tyhjälle paikalle, atomi vapauttaa röntgensäteilyä. Vaihtoehtoisesti atomin uloimmalta kehältä irtoaa elektroni. EDS-laitteisto koostuu tunnistimesta, signaalin vahvistimesta, monikanava-analysaattorista sekä tietokoneesta. Tunnistin on yleensä piitä, jossa on pieni määrä litiumia (SiLi, puolijohdemateriaali). Näytteestä lähtöisin olevat röntgensäteilyn fotonit kerätään tunnistimelle ja signaali muunnetaan sähköpulsiksi, jolla on spesifinen amplitudi ja leveys ja joka voidaan tunnistaa. [33,34]

### 3.4. Täyteainepitoisuus ja sulavirtaus

Muovissa olevan epäorgaanisen täyteaineen pitoisuus voidaan määrittää polttokokeella standardin SFS-EN-ISO 3451-1 mukaan. Polttokokeessa muovi kuumennetaan niin korkeaan lämpötilaan, että polymeeriraaka-aine palaa pois ja jäljelle jää palamaton epäorgaaninen täyteaine. Täyteaineen massa voidaan määrittää ja sen perusteella laskea täyteainepitoisuus kaavan 1 mukaan. Polttokoe vastaa periaatteeltaan yksinkertaistettua termogravimetristä analyysiä, mutta tutkittavat näytteet ovat kuitenkin massaltaan suurempia, jolloin niiden edustavuus paranee.

$$\text{täyteainepitoisuus}(\%) = \frac{m(\text{tuhka} + \text{upokas}) - m(\text{upokas})}{m(\text{muovi})} \cdot 100\% \quad (1)$$

Sulaindeksi (melt flow rate, MFR) on verrannollinen siihen, kuinka monta grammaa sulaa muovia valuu tietyn ajan kuluessa pienireikäisen suuttimen läpi (standardi ISO 1133). Sulaindeksilaitte (kuva 19) koostuu lämmitettävästä sylinteristä, suuttimesta, lämpömittarista, männästä ja irrotettavasta punnuksesta. Suutin on tavallisesti valmistettu volframikarbidista tai kovateräksestä. Sen pituus on 8.00 mm ja halkaisija 2.095 mm ja se pitää asettaa kohdakkain sylinterin akselin kanssa. Punnuksen massa valitaan tutkittavalle aineelle siten, että hyvin juoksevalle aineelle käytetään kevyempää punnusta. Punnuksen asemasta voidaan käyttää myös paineselliä, kunhan sen tarkkuus on samaa luokkaa punnuksen massan tarkkuuden kanssa. [35]



Kuva 19. Kaaviokuva standardin ISO 1133 mukaisesta sulaindeksilaitteistosta. [35]

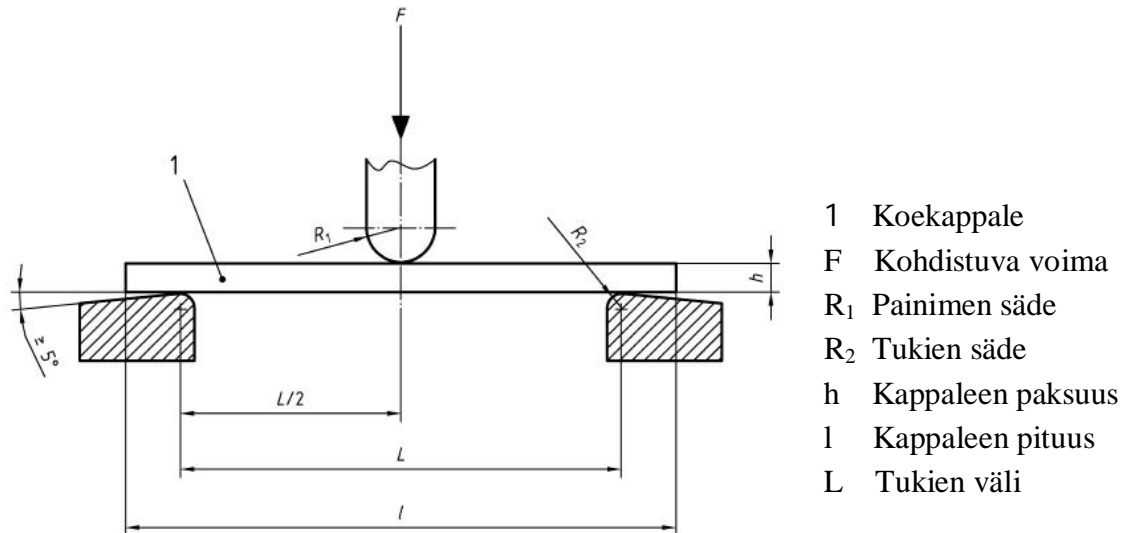
Näytemateriaali syötetään laitteen sylinteriin, joka lämmitetään tutkittavalle muoville spesifiseen lämpötilaan. Polyeteenin tapauksessa mittauslämpötila on 190 °C. Näytemateriaalin annetaan lämmetä mittauslämpötilaan, jonka jälkeen sylinterissä olevan männän päälle asetetaan lisäpaino. Näytettä valutetaan kapillaarin läpi tietty aika riippuen näytteen juoksevuudesta siten, että mitä jäykempää sula muovi on, sitä pidempi on näytteenottoaika. Sulaindeksi voidaan laskea seuraavalla kaavalla

$$MFR(\theta, m_{nom}) = \frac{t_{ref} \cdot m}{t}, \quad (2)$$

jossa MFR on sulaindeksi,  $\theta$  on testilämpötila,  $m_{nom}$  on käytetty lisäpaino kilogrammoina,  $t_{ref}$  on referenssiaika (600 s),  $m$  on näytteiden painojen keskiarvo grammoina ja  $t$  on käytetty näytteenottoaika. [35]

### 3.5. Kolmipistetaivutus

Standardin ISO 178 + A1 mukaisessa kolmipistetaivutuksessa näytettä taivutetaan sen ollessa asetettuna kahden tukipisteen varaan ja taivutus tapahtuu tukipisteiden keskikohdasta (kuva 20). Yleensä käytetään standardikoe-kappaleesta tai muusta koneistettua suorakaiteen muotoista koe-kappaletta. Kolmipistetaivutus soveltuu myös täytettyjen ke-  
stomuovituotteiden analysointiin. Taivutuskokeen tuloksena saadaan taivutusjännitys-taivutusvenymäkäyrä, josta voidaan määrittää taivutuslujuus, taivutuskimmomoduli ja taivutukseen liittyviä muita piirteitä. [29]



Kuva 20. Taivutuslujuusmittauksen koejärjestely. [36]

Kokeen aikana koekappaletta taivutetaan tietyllä nopeudella kunnes se murtuu tai kunnes se on taipunut sovitun määrän. Samalla mitataan taivuttamiseen tarvittavaa voimaa sekä kappaleen taipumaa esimerkiksi painimen liikkeen perusteella. [36]

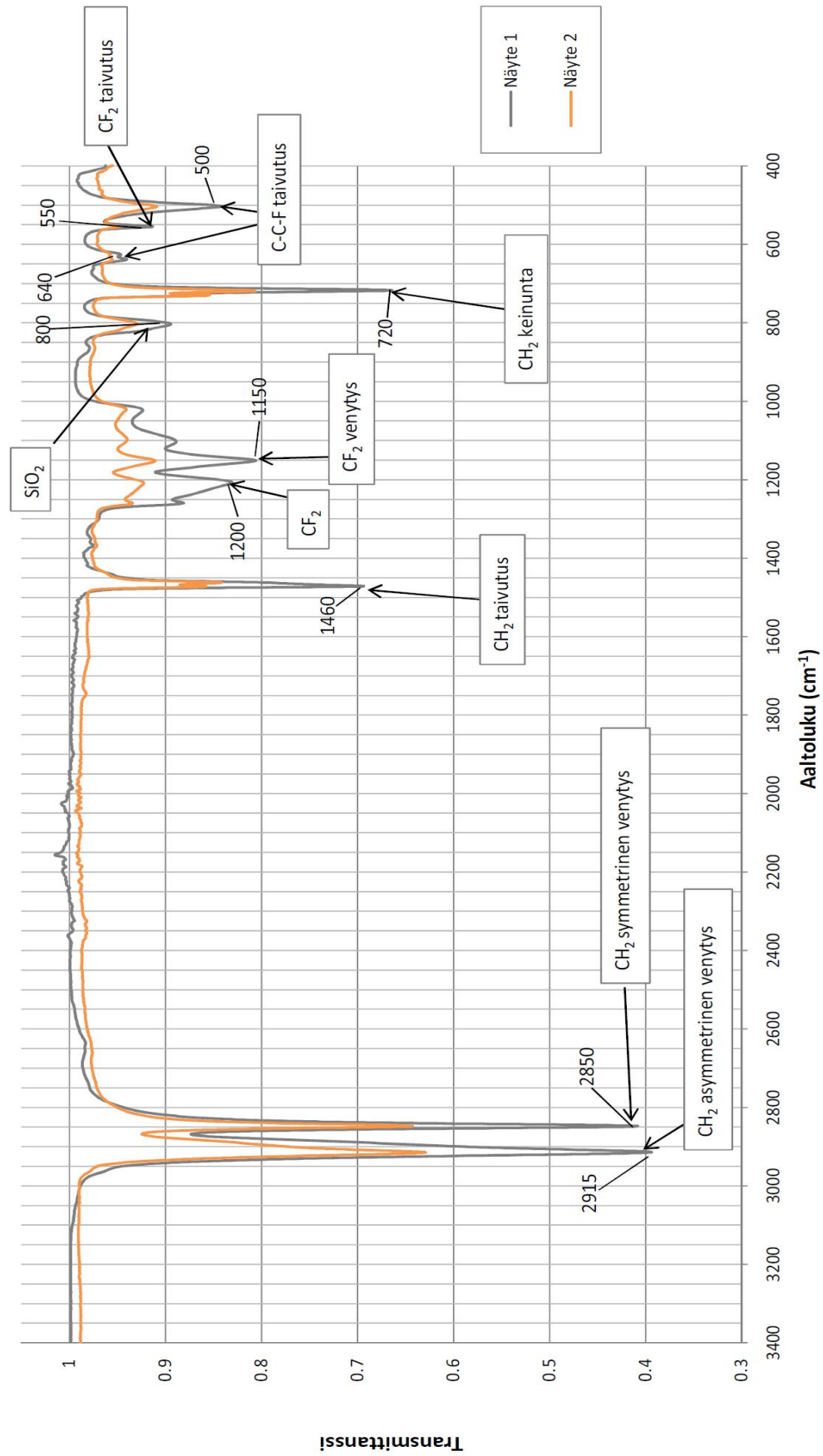
## **4. KAUPALLISEN PUTKEN KOOSTUMUS**

### **4.1. Tutkittavat ekstruusionäytteet**

Tässä työssä valmistettujen putkinäytteiden lisäksi tutkittavina kappaleina oli kaksi kaupallista ekstrudoitua putkea (kuva 1), joista käytetään jäljempänä nimityksiä näyte 1 ja näyte 2. Putkien analysoinnin tavoitteena on selvittää mahdollisimman tarkasti niiden koostumus. Näytteestä 1 tiedettiin, että se sisältää sekä polyeteeniä, johon on seostettu polytetrafluorieteenijauhetta (PTFE) ja jonkin verran piitä. Aiempien tietojen perusteella näytteen 2 arvioitiin sisältävän myös pääasiassa polyeteeniä, johon on seostettu ainakin PTFE-jauhetta ja mikrokokoisia lasipalloja.

### **4.2. FTIR**

Näytteet analysoitiin Bruker Optics Tensor 27-laitteella (timantti ATR). Mitattaessa timantti ATR-tekniikalla ei vaadita erityistä näytteenvalmistusta, vaan sopiva näytekappale irrotettiin näyteputkesta ja asetettiin timanttikiteen päälle. Kummallekin näyteputkista tehtiin kolme rinnakkaismääritystä. Tyypilliset IR-spektrit ja niiden tulkinta tutkituille näytteille on esitetty kuvassa 21.



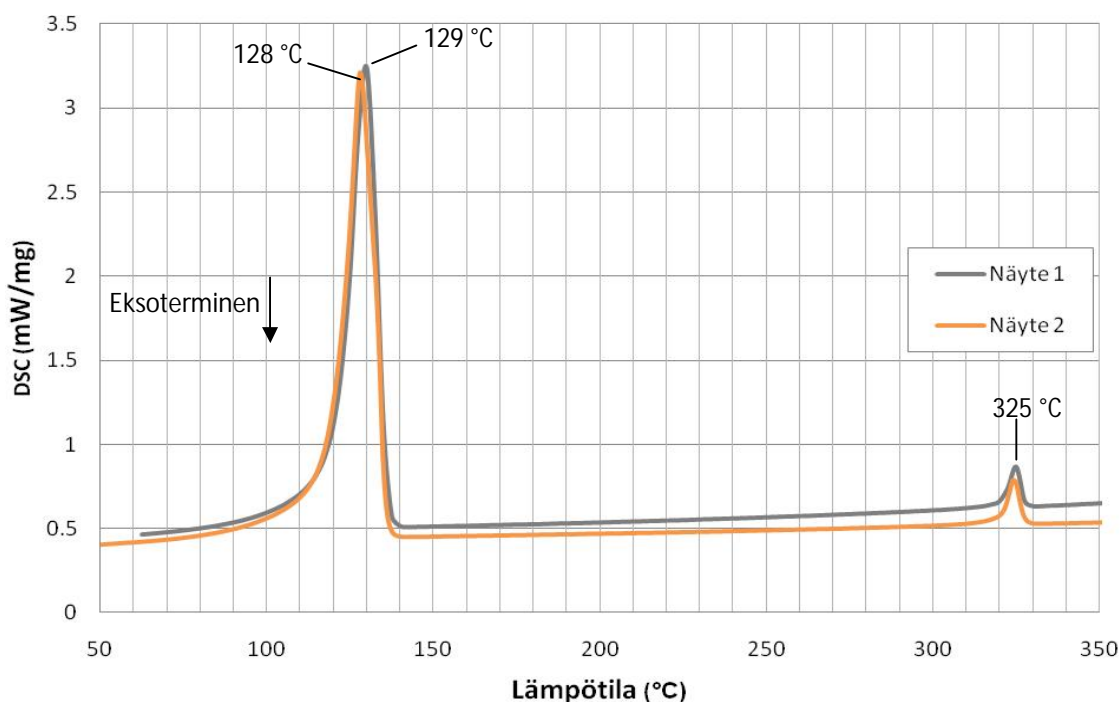
Kuva 21. Näytteiden IR-spektrit.



Näytteen 1 spektrin piikit ovat tyypillisiä polyeteenille ja polytetrafluorieteenille, mutta koostumuksen tarkka määrittäminen on FTIR-datan perusteella hankalaa. Näin ollen polytetrafluorieteenin tilalla voisi periaatteessa olla jokin monimutkaisempikin fluorimuovi. Aaltoluvulla  $800\text{ cm}^{-1}$  on piikki, jota ei löydy puhtaan polyeteenin eikä polytetrafluorieteenin IR-spektreistä. Piikin on aiheuttanut oletettavimmin piidioksidi. Muita piidioksidin piikkejä ei ole suoraan näkyvissä, koska ne osuvat päällekkäin HDPE:n ja PTFE:n piikkien kanssa [37]. Näytteen 2 IR-spektri ei merkittävästi eroa näytteen 1 spektristä ja suurimmat erot ovat lähinnä piikkien intensiteeteissä. Intensiteettierot voivat johtua esimerkiksi näytteiden kontaktieroista timanttikiteelle tai infrapunasäteiden ja näytteen kontaktikulman välisistä eroista. [38]

### 4.3. DSC

Mittaukset suoritettiin Netzsch DSC 204 F1 -laitteistolla inertissä typpiatmosfäärissä. Kummastakin näyteputkesta valmistettiin näyte ja niitä lämmitettiin nopeudella  $10\text{ °C/min}$  huoneenlämpötilasta ( $25\text{ °C}$ )  $400\text{ °C}$ :aan. Näytteet kuumennettiin suljetuissa alumiinikipoissa, joiden kanteen oli tehty reikä. Loppulämpötila valittiin näytteiden oletettavasti sisältämän polytetrafluorieteenin perusteella, koska sillä on merkittävästi korkeampi sulamispiste kuin polyeteenillä. Saadut tulokset on esitetty kuvassa 22.



Kuva 22. DSC -tulokset.

Näytteissä olevat polymeerit voitiin tunnistaa sulamispisteiden perusteella. IR-spektroskopian perusteella voitiin olettaa, että näytteet koostuivat polyeteenistä ja jostain fluorimuovista, joka todennäköisesti oli polytetrafluorieteeniä. Taulukossa 2 on listattu eräiden muovien sulamispisteitä.

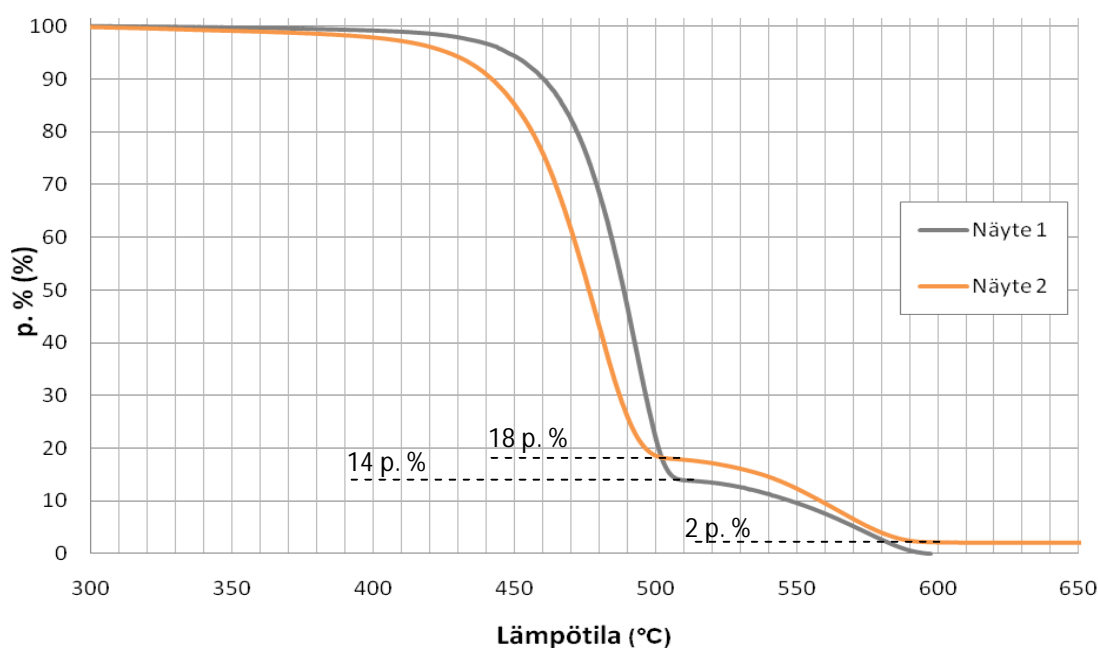
Taulukko 2. Muovien sulamispisteitä. [39]

Muovi	Sulamispiste (°C)
LDPE	108
MDPE	125
HDPE	130
PTFE	327
FEP	290
PVF	250

Saaduista käyristä voidaan havaita korkeatiheyksisen polyeteenin sulamispikki noin 130 °C kohdalla molemmissa putkissa. Käyristä voidaan havaita myös polytetrafluorieteenin sulamispikit noin 325 °C:ssa. Sulamispikkien pinta-aloja voidaan käyttää muovin kiteisyyden arviointiin. Kiteisen muovin sulattaminen vaatii enemmän lämpöä, jolloin sulamispikin pinta-ala on suuri. Tässä tapauksessa DSC-käyrät osuvat melko tarkkaan kohdakkain noin 140 °C:een asti, jolloin voidaan olettaa, että putkissa on käytetty materiaalina joko samaa tai ainakin kiteisyys- ja sulamisominaisuuksiltaan hyvin samankaltaista HDPE:ä.

#### 4.4. TGA

Mittaukset tehtiin Pyris TGA 6 -laitteistolla typpiatmosfäärissä lämmitysnopeudella 20 °C/min. Kummastakin näytteestä tehtiin kolme rinnakkaismittausta. Näytettä 1 lämmitettiin huoneenlämpötilasta (25 °C) 700 °C:aan ja näytettä 2 huoneenlämpötilasta 1000 °C:een. Saadut TGA-käyrät on esitetty kuvassa 23.

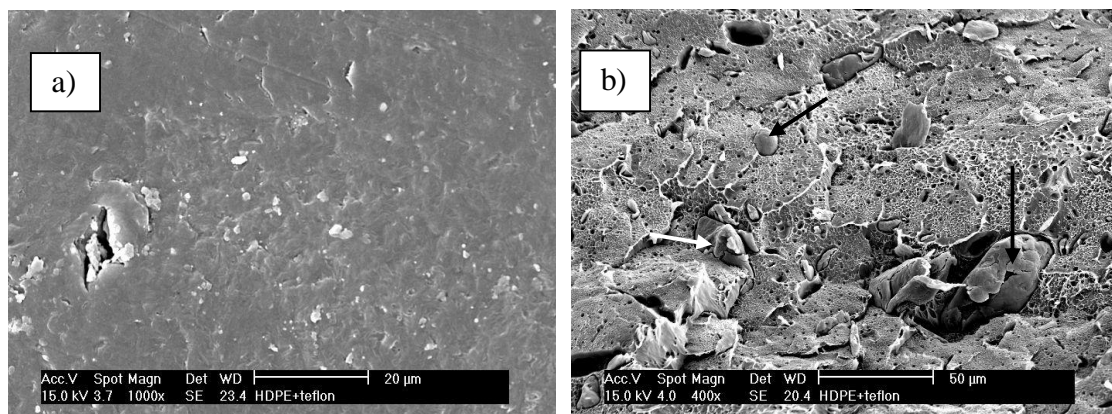


Kuva 23. TGA -käyrät.

Näytteen 1 tuloksista voidaan havaita, että materiaali hajoaa kokonaan kahdessa osassa. Se siis koostuu kahdesta eri muovilaadusta, joista polyeteeniä on TGA-analyysin mukaan noin 86 p. % (terminen hajoaminen lämpötilavälillä 400–505 °C) ja PTFE:ä noin 14 p. % (terminen hajoaminen lämpötilavälillä 520–600 °C). Hajoamislämpötilat vastaavat kirjallisuusarvoja: HDPE on kokonaan hajonnut typpi-ilmakehässä noin 515 °C:ssa [40] ja PTFE:stä on typpi-ilmakehässä hajonnut 90 %, kun se on lämmitetty 582 °C:een [41]. Näyte 1 ei termogravimetrisen analyysin mukaan sisällä epäorgaanisia lisä- tai täyteaineita. Näytteen 2 terminen hajoaminen vastasi näytteen 1 termistä hajoamista koostuen kahdesta eri muovista. Tuloksista nähdään, että polyeteeniä on noin 82 p. %, polytetrafluorieteeniä noin 16 p. % ja epäorgaanisia täyteaineita noin 2 p. %. Termogravimetriassa käytetty näytekoko on kuitenkin niin pieni, että tulokset eivät eri aineiden pitoisuuksien osalta ole välttämättä aivan luotettavia.

#### 4.5. SEM ja EDS

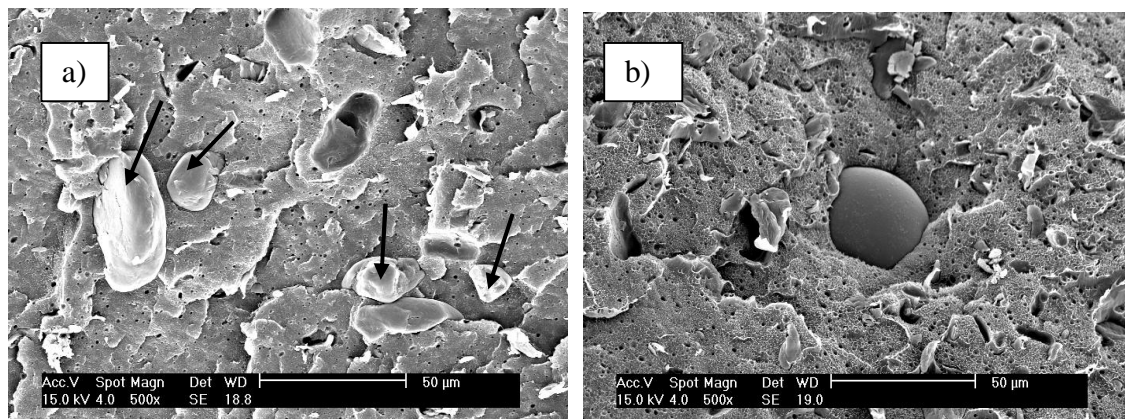
Näytteen 1 kitkakerros koostuu polyeteenimatriisissa olevista polytetrafluorieteeni-partikkeleista. Pyyhkäisyelektronimikroskopiolla pyrittiin selvittämään näiden partikkeleiden koko. Kitkakerroksesta tutkittiin sekä putken sisäpinta että sen murtopinta (kuva 24). Näytteet pinnoitettiin kullalla ja SEM-kuvat otettiin 15 kV kiihdytysjännitteellä Philips XL30 -elektronimikroskoopilla. Murtopinnalta pystyttiin havaitsemaan PTFE-partikkelit. Kuvien perusteella pystyttiin arvioimaan, että teflonpartikkelien koko vaihtelee välillä 10–70 µm. EDS-spektristä ei pystytty tekemään johtopäätöksiä näytteen koostumuksesta kullalla pinnoittamisen takia.



Kuva 24. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvat näytteestä 1. Kuva (a) on otettu sisäpinnasta ja kuva (b) murtopinnasta. Kuvassa (b) on PTFE-partikkeleita osittain hautautuneena matriisiin nuolten osoittamissa kohdissa.

Näyte 2 analysoitiin samalla tavalla (kuva 25). PTFE-partikkelit ovat pääosin samaa kokoluokkaa kuin näytteessä 1, eli 10–70 µm. Lasipallot ovat kooltaan keskimäärin vähän suurempia, noin 50–100 µm. Lasipalloja ei myöskään ole määrällisesti paljon.

Näytteestä 2 ajettiin myös EDS, mutta kullalla pinnoittamisen takia tulokset eivät antaneet lisäinformaatiota.



Kuva 25. Näytteen 2 murtopinnasta otetut SEM -kuvat. Kuvassa (a) näkyy teflonpartikkeleita ja kuvassa (b) on lasipallo osittain hautautuneena matriisimuoviin nuolten osoittamissa kohdissa.

Kummankin näytteen partikkelijakauma oli tasainen ja keskimääräinen partikkelikoko saatiin arvioitua. Näytteiden sisäpinnoissa ei ollut havaittavissa täyteainepartikkeleita, jotka olisivat voineet aiheuttaa pinnan epätasaisuutta. Mahdolliset pinnan epätasaisuudet, kuten pienet onkalot voivat johtua esimerkiksi prosessointiparametreista tai putken valmistuksessa käytetyn suuttimen likaantumisesta.

#### 4.6. Polttokoe

Epäorgaanisen aineen täyteainemäärityksessä upokkaat pestiin ja niitä kuivattiin uunissa 300 °C:ssa puolen tunnin ajan, jonka jälkeen niiden annettiin tasaantua eksikaattorissa 20 minuuttia. Tyhjät upokkaat punnittiin ja näytteet punnittiin upokkaisiin. Kummastakin näyteputkesta tehtiin kolme rinnakkaismääritystä. Mittaustulokset on esitetty liitteessä 2. Näytteiden poltto suoritettiin liitteen 2 taulukon g mukaisesti. Polton päätyttyä upokkaat näytteineen laitettiin jäähtymään eksikaattoriin puoleksi tunniksi. Lopuksi palamisjäännös punnittiin. Täyteainepitoisuus määritettiin laskemalla kaavan (1) mukaisesti.

Näytteen 1 täyteainepitoisuudeksi 0.1 p. %, mikä tukee termogravimetrialla saatuja tuloksia (ks. liite 2). Voidaan siis päätellä, että putki ei sisällä mainittavia määriä epäorgaanisia lisäaineita. Näytteen 2 täyteainepitoisuudeksi saatiin negatiivinen luku. Testauksen oikeellisuus varmistettiin tekemällä testi uudelleen, jolloin täyteainepitoisuudeksi saatiin edelleen negatiivinen luku. Upokkaisiin jäi kuitenkin polttokokeen jälkeen pieni määrä tuhkaa, joten kokeen tulokset ovat virheelliset, eikä niitä näin ollen esitetä tässä.

#### 4.7. Sulaindeksi

Testaus suoritettiin standardin ISO 1133 mukaisesti Ceast MFI-sulaindeksilaitteella (testauslämpötila 190 °C, punnuksen massa 2,160 kg ja näytteenottoaika 60 s). Sulaindeksi on sulaviskositeettiin verrattuna käänteinen mitta, eli mitä pienempi luku sulaindeksiksi saadaan, sitä viskoosimpaa aine on. Sulaviskositeetti riippuu muovimateriaalin massakeskimääräisestä moolimassasta. Mitä suurempi moolimassa polymeerimolekyyliellä on, sitä enemmän ne voivat kietoutua toisiinsa ja sitä korkeammaksi viskositeetti muodostuu. Sulaviskositeetti riippuu hyvin paljon polymeerilaadusta. Yleensä putken ekstruusiosta käytettyjen polyeteenilaatujen sulaviskositeetti on alle 0.7 g/10 min. Tällöin raaka-aine on riittävän jäykkää pitääkseen muotonsa myös sulana ja ekstruusioprosessi helpottuu huomattavasti. [7,39] Tässä työssä sulaindeksi määritettiin vain näytteestä 1. Näytekohtaiset mittaustulokset on esitetty liitteessä 3. Niistä laskemalla sulaindeksiksi saatiin keskimäärin 0,40 g/10min. Tämä tarkoittaa sitä, että polymeerin keskimääräinen molekyyli­massa on suuri ja sen sulaviskositeetti korkea. Muovin sisältämät testauslämpötilassa sulamattomat täyteaineet, tässä tapauksessa hienojakoinen PTFE-jauhe, jäykistävät matriisimuovia jonkin verran. Voidaan siis olettaa, että puhtaan matriisin sulaindeksi on hieman mitattua korkeampi.

#### 4.8. Kolmipistetaivutus

Kolmipistetaivutus voidaan tehdä esimerkiksi standardin ISO 178 + A1 mukaan. Käytössä ei kuitenkaan ollut standardin muotoisia koekappaleita, joten menetelmää jouduttiin hieman soveltamaan, eikä varsinaista taivutuslujuutta voitu määrittää. Taivutustesti tehtiin putkimaiselle näytteelle, joka oli leikattu 100 mm pituuteen. Näytteen 1 taivuttamiseen tarvittava voima mitattiin Messphysik-aineenkoestuslaitteistolla (malli Midi 10-20) käyttäen 1 kN voimaselliä. Taivutusnopeus oli 5 mm/min, paininten halkaisija 5 mm ja alapaininten väli 50 mm. Näytteistä tehtiin viisi rinnakkais­määrittystä.

Näytteet eivät katkenneet testin yhteydessä, joten niille mitattiin taivutukseen tarvittava maksimivoima. Siirtymä mitattiin vetokoneen leukojen liikkeestä. Maksimivoimasta voitiin laskea myötäämiseen tarvittava voima poikkipinta-alalla normeerattuna siten, että maksimivoima jaettiin putken materiaalivahvuudella. Keskimääräiseksi maksimivoimaksi saatiin 42.29 N, josta myötäämiseen tarvittava voima poikkipinta-alalla normeerattuna oli 2.24 N/mm<sup>2</sup>, kun näytteiden poikkipinta-ala oli keskimäärin 18.85 mm<sup>2</sup> (mittaustulokset liitteessä 4).

## 5. EKSTRUUSIOSSA KÄYTETTÄVÄT POLYMEERIRAAKA-AINEET

Kaupallisen putken analyysin perusteella putken raaka-aineiksi valittiin HDPE, PTFE ja C-lasipallot, joiden ominaisuuksia esitellään seuraavissa kappaleissa. Lisäksi listattiin myös muita putkiekstruusioon ja mahdollisesti kyseiseen käyttökohteeseen soveltuvia muoveja.

### 5.1. Polyeteeni

Eteeni on yksi tärkeimmistä petrokemikaaleista ja sitä voidaan polymeroida monilla tavoilla riippuen siitä, millaista polyeteeniä halutaan tuottaa. Polyeteenit ovat osakiteisiä ja ne voidaan jaotella esimerkiksi tiheyksiensä perusteella alaryhmiin (taulukko 3). Näitä ovat esimerkiksi matalan, keskimääräisen ja korkean tiheyden polyeteenit. Matalan tiheyden polyeteeni (LDPE) on melko haaroittunut, eikä sille näin ollen ole mahdollista pakkautua kovinkaan tiiviisti. Korkean tiheyden polyeteenissä sivuketjuja on vähemmän ja ne ovat lyhyempiä, jolloin kiteiden muodostuminen on helpompaa. [42]

*Taulukko 3. Polyeteenin jaottelu tiheyden mukaan. [5]*

Tyyppi	Tiheys (g/cm <sup>3</sup> )
LDPE	0.910 – 0.925
MDPE	0.926 – 0.940
HDPE	0.941 – 0.959

Korkeatiheyksistä polyeteeniä (HDPE) voidaan valmistaa koordinaatiopolymeroinnilla ja sen ominaisuuksiin vaikuttavat muun muassa keskimääräinen moolimassa, moolimassajakauma ja sivuketjujen määrä. Näihin taas vaikuttavat suoraan polymerointitekniikka, katalyytit ja olosuhteet, joissa polymeroitumisreaktio tapahtuu. Taulukossa 4 on listattu HDPE:n ominaisuuksien riippuvuuksia toisistaan. HDPE:lla on melko korkea kimmomoduli sekä hyvä iskulujuus. Ominaisuudet voidaan saavuttaa osakiteisen rakenteen ansiosta. HDPE:n kyky vastustaa säröilyä kasvattaa siitä valmistettujen tuotteiden käyttöikää, mikä tekee siitä melko käytetyn muovin erityisesti putkisovelluksissa. Koska polyeteeni on kiteinen ja melko inertti materiaali, se ei liukene mihinkään liuottimeen huoneenlämpötilassa. Korotetuissa lämpötiloissa (HDPE yli 80 °C:ssa) se kuitenkin liukenee useisiin hiilivetyihin, kuten halogenoituihin hiilivetyihin, alifaattisiin estereihin ja ketoneihin. [30,38]

*Taulukko 4. HDPE:n kiteisyysasteen ja moolimassan vaikutus ominaisuuksiin.[30]*

Ominaisuus	Kiteisyysaste	Keskimääräinen moolimassa
Tiheys	+	o
Jäykkyys	+	o
Kovuus	+	o
Myötölujuus	+	o
Lämpövääntäilyksen kesto	+	o
Kemikaalien kestävyys	+	+
Jännityssäröilyn kesto	-	+
Virumislujuus	-	+
Kaasujen ja höyryjen permeabiliteetti	-	o
Iskulujuus	-	+
MFR	o	-

+ = kasvaa, - = vähenee, o = ei vaikutusta

Polyeteenin mekaaniset ominaisuudet riippuvat pitkälti molekyylimassasta ja polymeeriketjun haaroittumisesta. Mitä vähemmän ketjussa on sivuhaaroja, sitä kiteisempi ja tiiviimpi muovin rakenne on. Polymeeriketjun pituus lisää materiaalin sitkeyttä. Tästä syystä vähän haaroittunut melko korkean molekyylimassan omaava PE on mekaanisilta ominaisuuksiltaan kestävin. Korkeatiheyksisen polyeteenin lasittumislämpötila on noin -120 °C, sen kitkakerroin metallia vastaan on 0.33–0.60 ja myötölujuus on 22.0–23.0 MPa. Tähän työhön valittiin viisi erilaista HDPE-matriisia, joista kolme oli Borealixen ja kaksi ExxonMobilin toimittamia, sekä yksi Borealixen toimittama keskimääräisen tiheyden polyeteeni (taulukko 5). Materiaalit valittiin niiden sulaindeksin ja käyttökohteeseen soveltuvuuden perusteella eli valitut polyeteenilaadut on tarkoitettu erityisesti putken valmistukseen ekstruusiolla. Borealixen BorSafe™ HE3470-LS poikkeaa koostumukseltaan muista HDPE-laaduista, koska siinä on käytetty täyteaineena hiilimustaa noin 2 %:a. [38,39,43]

*Taulukko 5. Työssä käytetyt polyeteenilaadut.*

Muovi	Typpi	Tiheys (kg/m <sup>3</sup> )	MFR	Kimmomoduli (MPa)
BorSafe™ HE3470-LS	HDPE	956	0.30*	1000
BorSafe™ HE3494-LS	HDPE	951	0.30*	1100
BorSafe™ HE3492-LS	HDPE	951	0.30*	1100
BorSafe™ ME3441	MDPE	944	0.80*	800
ExxonMobil HYA 600	HDPE	954	0.30**	1150
ExxonMobil HYA 800	HDPE	961	0.70**	1050

\*190 °C/5.0 kg; g/min    \*\*190 °C/2.16 kg; g/10 min

Kaikista valituista HDPE-laaduista ajettiin sekä IR- että DSC-mittaukset (Liite 4). IR-mittaukset tehtiin Bruker Optics Tensor 27-laitteella (timantti ATR-tekniikka) ja DSC-käyrät Netzsch DSC 204 F1-laitteistolla inertissä typpi-atmosfäärissä lämmitysnopeudella 20 °C/min. Testausolosuhteiden takia mittaustuloksia ei voi suoraan verrata näytteiden 1 ja 2 DSC-käyriin, jotka mitattiin lämmitysnopeudella 10 °C/min. Tuloksista voidaan kuitenkin arvioida materiaalien kiteisyyttä DSC-piikkien pinta-alojen perusteella. Kiteisimmät HDPE-laadut ovat ExxonMobil HYA 800 ja Borsafe HE3494-LS.

## 5.2. Polytetrafluorieteeni

Polytetrafluorieteeniä saadaan emulsiopolymeroimalla tetrafluorieteeniä. PTFE tunnetaan myös yleisesti DuPontin kauppanimellä Teflon<sup>TM</sup>. PTFE on valkoista, melko tiheää ja sillä on hyvin alhainen kitkakerroin (taulukko 6). PTFE:n prosessoiminen perinteisillä sulatyöstömenetelmillä on lähes mahdotonta sen korkean sulamislämpötilan ja huonojen virtausominaisuuksien takia, mutta sen prosessointi tuotteeksi voidaan tehdä esimerkiksi sintraamalla jauheesta korkeassa lämpötilassa ja paineessa. Muokkaamalla PTFE:n rakennetta, kuten liittämällä siihen jotain sopivaa komonomeeriä, voidaan sen sulatyöstöominaisuuksia parantaa. PTFE esiintyy useassa eri kidemuodossa, joihin vaikuttavat lämpötila, paine ja aikaisemmat lämpökäsittelyt. Vallitseva kidemuoto taas vaikuttaa esimerkiksi muovin prosessoitavuuteen ja fysikaalisiin ominaisuuksiin. [38,42]

*Taulukko 6. PTFE:n ominaisuuksia. [38,39,42]*

Tiheys (g/cm <sup>3</sup> )	2.1–2.3
Sulamispiste (°C)	327
Ylin käyttölämpötila (°C)	260
Kitkakerroin (polymeeri vs. metalli)	0.05–0.12
Vetolujuus (MPa)	17–21
Myötöjännitys (MPa)	10
Veden absorptio (%)	0.0005

C—F-sidokset ovat stabiileja ja niiden ansiosta PTFE-molekyylillä on erittäin hyvä lämmönkesto, kemiallinen kesto ja sähkön eristävyys. PTFE:ä valmistetaan kaupallisesti pääasiassa kahdella eri menetelmällä, joista toisella lopputuotteena syntyy granulaatteja ja toisella hienojakoista polymeerijauhetta. Granulaattimuodossa olevalla polymeerillä on verrattain korkea molekyylimassa, kun taas jauheena olevan polymeerin molekyylimassa on alhainen. Tämä vaikuttaa raaka-aineen jatkokäyttöön siten, että jauhemuotoista polymeeriä käytetään pääasiassa lisäaineena erilaisissa sovelluksissa. Korkeamman molekyylimassan polymeeriin voidaan liittää kemiallisia sivuryhmiä, jolloin myös sulatyöstö on tietyillä menetelmillä mahdollista. Granulaatteina ja



hienojakoisena jauheena olevaa PTFE:ä käytetään esimerkiksi sähköjohtojen eristeissä, tiivisteissä, venttiilien ja putkien liitoksissa ja pinnoitteina, kun vaaditaan hyvää kemiallista kestävyyttä. Hyvin hienojakoista jauhetta käytetään lisäaineena musteissa, voiteluaineissa ja sekoitettuna muovimatriisiin parantamassa voiteluominaisuuksia, palonestoaineena ja antiadhesiivina. [8,38,39]

PTFE on lineaarinen polymeeri, eli sillä on vain vähän jos ollenkaan haaroittumista, mikä edesauttaa materiaalin kiteytymistä. Fluoriatomien järjestäytyminen hiilirungon ympärille tekee molekyylistä jäykän, minkä johdosta kiteiden sulamispiste on korkea ja korkeiden lämpötilojen kesto hyvä. Bulkkimuodossa PTFE ei ole kovinkaan lujaa tai jähkkyä, koska vuorovaikutukset polymeeriketjujen välillä ovat olemattomat. Mekaaniset ominaisuudet ovat kuitenkin riippuvaisia prosessointimenetelmästä ja polymeerin tyypistä. Yleisesti suuremman molekyylimassan muoveilla on paremmat mekaaniset ominaisuudet sekä korkeampi kiteisyysaste. Korkean kiteisyysasteen ja molekyyliden välisten vähäisten keskinäisten vuorovaikutusten takia PTFE ei liukene mihinkään liuottimeen huoneen lämpötilassa. Jotkin fluoratut nesteet, kuten perfluoratut kerosiinit liuottavat PTFE:ä lähellä sen sulamislämpötilaa. Tässä työssä käytettäväksi lisäaineeksi valittiin DuPontin toimittama teflonjauhe (Zonyl<sup>®</sup> MP 1000), jonka keskimääräinen partikkelikoko on 12 µm, sulamispiste 325±5 °C ja käyttölämpötila-alue -190 °C:stä 250 °C:een. PTFE-jauheesta ajettiin IR-spektri, joka on esitetty liitteessä 4. [39]

### 5.3. Lasipallot

Lasipallojen lisäys matriisiin vaikuttaa positiivisesti pinnan kovuuteen ja kemialliseen kestävyysasteeseen sekä jäykistämään matriisia. Ne myös toimivat pienten laakereiden tavoin ja parantavat matriisin virtausta sulatilassa sekä vähentävät prosessointilaitteiden kulumista. Koska lasipallot ovat muodoltaan pyöreitä, ne on helppo saada jakautumaan tasaisesti matriisiin. Adheesio lasin ja muovimatriisin välillä ei aina ole kovin hyvä ja sitä voidaan parantaa käyttämällä sidosaineita, kuten silaaneja tai polyeteeniä johon on liitetty maleiinihapon anhydridiä (PE-g-MAH). Lasipallot voivat olla onttoja tai kiinteitä. Näiden suurin ero on tiheydessä (ontot pallot noin 0.6 g/cm<sup>3</sup>, kiinteät 2.4–2.9 g/cm<sup>3</sup>) ja onttoja lasipalloja voidaan käyttää muovikappaleen painon alentamiseen. Lasisten mikropallojen käyttöä muovien täyteaineena on hidastanut niiden taipumus hajota sulatyöstön yhteydessä, mutta nykyisillä valmistustekniikoilla saadaan tehtyä kestävämpiä lasipalloja. Pallot kestävätkin hyvin muovien prosessoinnin aiheuttamat voimat, kunhan ne lisätään matriisiin riittävän myöhäisessä vaiheessa. Veto- ja taivutuslujuuksien sekä iskunkestävyyden kannalta ei ole merkitystä, ovatko käytetyt lasipallot onttoja vai kiinteitä [14,44,45]

C-lasilla tarkoitetaan kemiallisesti hyvin kestävä lasia. On myös muita lasityyppejä, joista yleisimpinä mainittakoon E- ja S-lasit. E-lasi on yleisintä muovien kanssa

erityisesti kuituina käytettävää lasia. Sillä on hyvät mekaaniset ja sähköiset ominaisuudet sekä kemiallinen kestävyys. S-lasi on mekaanisilta ominaisuuksiltaan E-lasia parempaa ja se kestää hyvin korkeita lämpötiloja. Eri lasilaatujen erot ovat peräisin niiden kemiallisten koostumusten eroista. Tähän työhön valittiin Kevran toimittamia onttoja C-lasipalloja, joiden piidioksidipitoisuus on 53–73 %, sulamispiste 700–850 °C, keskimääräinen partikkelitiheys 0.20 g/cm<sup>3</sup>, tilavuuspaino 0.1–0.15 g/cm<sup>3</sup> ja partikkelikoko 40–80 µm. Sidosainetta matriisiin ja lasipallojen välillä ei käytetty. [14]

## 5.4. Vaihtoehtoisten materiaalien tarkastelua

Seuraavissa kappaleissa on listattu mahdollisia vaihtoehtoisia materiaaleja putkelle. Yleisesti ottaen erikoismuovit, kuten PTFE ovat kalliita, joten niiden käyttö on perusteltua vain, jos ne parantavat lopputuotteen ominaisuuksia riittävästi. Sovelluksessa tärkeimmät ominaisuudet ovat alhainen kitkakerroin metallilankaa vastaan, jäykkyys, hyvä lämmönkesto ja kohtuullinen hinta. Tarvittavat ominaisuudet voidaan ainakin teoriassa saavuttaa eri muoveja ja lisäaineita yhdistelemällä, mutta toimivuus olisi testattava käytännössä.

### 5.4.1. Polyeetterieetteriketoni

Polyeetterieetteriketoni (PEEK) on ekstruusioon soveltuva erikoismuovi, jonka polymeeriketjussa on aromaattisia ryhmiä sekä eetteri- ja ketoryhmiä. PEEK:a valmistetaan yleensä kondensaatiopolymeroinnilla joko nukleofiilisellä tai elektrofiilisellä reaktiotyypillä. PEEK:n sulamispiste on 330–390 °C laadusta riippuen ja ylimmät käyttölämpötilat voivat olla jopa 260 °C. PEEK esiintyy sekä amorfisessa että kiteisessä muodossa. Kiteisen muodon tiheys on 1.40 g/cm<sup>3</sup> ja amorfisen 1.26 g/cm<sup>3</sup>. Mekaaniset ominaisuudet ja kemiallinen kestävyys ovat hyvät ja PEEK:a käytetään muun muassa autojen laakereissa, erilaisissa hyvää kemiallista kestoja vaativissa putkisovelluksissa sekä pumpuissa ja venttiileissä korrodoivissa olosuhteissa. [38,46,47]

PEEK:lla on taipumusta ristisilloittumiseen UV-säteilyn ja lämmön vaikutuksesta, mikä aiheuttaa materiaalin haurastumista. Ristisilloittumista voidaan vähentää lisäämällä stabilisaattoreita. PEEK:n kitkaominaisuudet erityisesti seostettuna PTFE:n kanssa ovat erittäin hyvät. Jo 10 % PTFE-lisäys PEEK-matriisiin alentaa sekä kitkakerrointa että kulumista merkittävästi ja parhaat kitkaominaisuudet saadaan 15 % PTFE-lisäyksellä. Myös sen kulumisen kesto on hyvä. PEEK on sulatyöstettävissä vasta melko korkeissa lämpötiloissa, esimerkiksi sen ekstruusio tehdään noin 360–400 °C:ssa. PEEK:a voidaan käyttää myös jauheena matriisimuovin joukossa. Tässä sovelluksessa PEEK:a voitaisiin seostaa jauheena matriisimuovin joukkoon tai sitä voitaisiin tietysti edellytyksin käyttää itse matriisina. Haittapuolena on PEEK:n korkea lasinmuutoslämpötila (noin 150 °C), jonka alapuolella se on hyvin jäykkää ja saattaa murtua. [38,46,47]

#### 5.4.2. Polyeetteri-imidi

Polyeetteri-imidit (PEI) ovat hyvän lämmönkeston omaavia kestopuoveja. Niiden lasinmuutoslämpötilat ja sulaviskositeetit ovat kuitenkin melko korkeat, joten sulatyöstö voi olla ongelmallista korkeiden prosessointilämpötilojen takia. PEI on läpinäkyvää, mutta muuttuu prosessoinnin yhteydessä usein kellertäväksi juuri korkeiden prosessointilämpötilojen aiheuttaman lämpöhajoamisen takia. Tätä voidaan ehkäistä esimerkiksi lisäämällä polyeetteri-imidin rakenteeseen fluoriatomeja, jolloin lämmönkesto paranee. Polyeetteri-imidit muistuttavat ominaisuuksiltaan polyeetterieetteriketonia, tosin PEI:n lämmönkesto ja iskulujuus eivät ole yhtä hyvät. [48]

Polyeetteri-imidejä käytetään erityisesti tietokoneiden ja auton moottorin osissa, sähköneristeinä, paloa hidastavina materiaaleina ja uudelleen käytettävissä lääketieteen tarvikkeissa. PEI:n tiheys on  $1.27 \text{ g/cm}^3$  ja sen kimmomoduli on 3590 MPa. PEI:n lasinmuutoslämpötila on noin  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ . Koska PEI on kovaa ja kestää hyvin kuumuutta, sitä voitaisiin sovelluksessa käyttää putken pinnoitemateriaalina, jolloin putken rakennetta saataisiin jäykistettyä ja sen lämmönkesto parannettua. PEI kestää jatkuvassa käytössä jopa  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  lämpötiloja. [38,48]

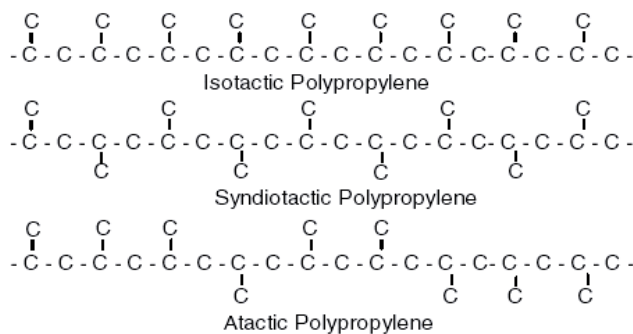
#### 5.4.3. Erittäin korkean moolimassa polyeteeni

Erittäin korkean moolimassan polyeteeniä (UHMWPE) käytetään vaikeissa olosuhteissa sen hyvien ominaisuuksien takia. Sen moolimassa on luokkaa  $3 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$ . UHMWPE on sitkeää vielä alhaisissakin lämpötiloissa ja sen lasinmuutos tapahtuu vasta  $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ :ssa. Se kestää hyvin väsyttävää kuormitusta, sillä on hyvät vaimennusominaisuudet, kulumisenkesto ja alhainen kitkakerroin. Sen huono puoli on kuitenkin korkean moolimassan aiheuttama hyvin alhainen viskositeetti, jonka takia sen prosessointi perinteisillä sulatyöstömenetelmillä on hankalaa. UHMWPE:n tiheys on  $0.925\text{--}0.945 \text{ g/cm}^3$  ja se sulaa  $132\text{--}138 \text{ }^\circ\text{C}$ :ssa. Se on mekaanisilta ominaisuuksiltaan vähintään yhtä hyvä kuin HDPE, tosin UHMWPE:n iskulujuus ja kulumisen kesto ovat korkean tiheyden polyeteeniin verrattuna ylivoimaisia. Seostamalla lasipalloja UHMWPE:n pinnan kulumisen kesto saadaan edelleen parannettua. Tässä sovelluksessa erittäin korkean moolimassan polyeteeniä voitaisiin käyttää matriisimateriaalina. Haittapuolena ovat kuitenkin sulatyöstön ongelmat. [39,49,50,51]

#### 5.4.4. Polypropeeni

Polypropeeni (PP) kuuluu polyolefiineihin ja se on osakiteinen muovi. PP on rakenteeltaan hieman monimutkaisempi kuin PE, koska sen pääketjuun on vetyjen lisäksi kiinnittyneenä metyyliryhmiä. Metyyliryhmien sijainti suhteessa pääketjuun määräytyy polymeroitumisreaktion perusteella ja se vaikuttaa polypropeenin ominaisuuksiin. PP:t voidaan jakaa metyyliryhmien sijainnin mukaan kolmeen ryhmään

(kuva 26). Ataktisessa polypropeenissa metyyliryhmät ovat sijoittuneena sattumanvaraiseen järjestykseen, josta aiheutuu alhainen kiteisyysaste. Ataktinen polypropeeni ei ole mekaanisilta ominaisuuksiltaan kovinkaan vahvaa ja sen tiheys on noin  $0.86 \text{ g/cm}^3$ . Sillä ei amorfisen rakenteensa vuoksi ole tarkkaa sulamispistettä, mutta se alkaa pehmetä noin  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ :ssa. [15,38]



Kuva 26. Polypropeenin rakenteelliset muodot. [5]

Syndiotaktisella polypropeenilla metyyliryhmät ovat vuorotellen ketjun eri puolilla. Sitä käytetään lääketieteellisissä sovelluksissa, pakkauksissa sekä muoviseoksissa seoksen ominaisuuksien muunteluun. Syndiotaktinen polypropeeni on joustavaa mutta kovaa, se kestää hyvin säteilyä ja sitä voidaan prosessoida laajalla lämpötilavälillä. Syndiotaktisen polypropeenin sulamispiste on noin  $130\text{--}160 \text{ }^\circ\text{C}$  riippuen kiteisyysasteesta, tiheys  $0.89 \text{ g/cm}^3$  ja lasinmuutoslämpötila noin  $-3 \text{ }^\circ\text{C}$ . Isotaktisen polypropeenin metyyliryhmät sijaitsevat suurimmaksi osaksi samalla puolella pääketjua, josta seurauksena on suurempi kiteisyys ( $50\text{--}70 \%$ ) ja tiheys ( $0.93 \text{ g/cm}^3$ ), paremmat mekaaniset ominaisuudet ja korkeampi sulamispiste ( $160\text{--}180 \text{ }^\circ\text{C}$ ) kuin ataktisella ja syndiotaktisella polypropeenilla. Isotaktista polypropeenaa käytetään esimerkiksi kuituina ja teippeinä, erilaisissa säiliöissä, lääketieteellisissä sovelluksissa ja seoksissa polyeteenin ja olefiinikumien kanssa. Isotaktista polypropeenaa voidaan sulatyöstää ekstruusiolla. Sillä on erinomainen kemiallinen kestävyys ja se voidaan stabiloida kestäväksi ympäristön rasituksia, kuten lämmön aiheuttamaa vanhenemista vastaan. Se kestää hyvin iskuja ja sen lujuus ja jäykkyys ovat kohtuulliset. [15,38]

Erityisesti isotaktista polypropeenaa voitaisiin käyttää tukemassa polyeteeni-teflonputken rakennetta siten, että PE-PTFE -putken päälle koekstrudoitaisiin polypropeenikerros. Samalla putken lämmönkestoa saataisiin hieman parannettua, koska PP:n sulamislämpötila on korkeampi kuin PE:n. Huomioon tulee kuitenkin ottaa lopputuotteen käyttölämpötila-alue, koska polypropeenin lasinmuutoslämpötila on noin  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ . Tämän lämpötilan alapuolella se muuttuu hauraaksi, eikä sen taivuttaminen välttämättä onnistu ilman murtumista. Polypropeeni ei ole suoraan koekstrudoitavissa polyeteenin päälle, vaan kerrosten välille tarvitaan sidoskerros esimerkiksi etyleenivinyylisetaatista (ks. taulukko 1). [38]

#### 5.4.5. Molybdeenidisulfidi

Molybdeenidisulfidi ( $\text{MoS}_2$ ) on mineraalinen aine, joka on muodostunut kun metallin ja rikin välille on syntynyt sidoksia. Sitä käytetään täyteaineena muun muassa tribologisissa sovelluksissa. Molybdeenidisulfidikidetasot muodostuvat kahdesta kerroksesta rikkiatomeja joita erottaa kerros molybdeeniatomeja. Eri kerrosten atomit ovat pakkautuneina tiiviisti ja niiden väliset sidokset ovat vahvat. Kerrokset taas sijaitsevat melko kaukana toisistaan ja voimat jotka yhdistävät ne, kuten van der Waalsin voimat, ovat melko heikkoja. Leikkausvoimat aiheuttavat kerrosten välisten sidosten liukumista, jolloin kappaleen pintaan muodostuu voitelukalvo. Molybdeenidisulfidin tiheys on 4.8–5.1 g/cm<sup>3</sup>, kitkakerroin 0.03–0.06 ja partikkelikoko 0.40–30 µm. Molybdeenidisulfidi sopii käytettäväksi epoksien, polyamidin, polykarbonaatin ja polytetrafluorieteenin kanssa. Sitä käytetään muun muassa öljyn lisäaineena ja erilaisissa muoviosissa, kuten männän renkaissa, kuulalakeiden pidikkeissä. [13,52] Tässä sovelluksessa molybdeenidisulfidia voitaisiin käyttää lisäaineena PTFE–jauheen tapaan joko sen rinnalla tai yksinään.

#### 5.4.6. Boorinitridi

Useimpien muovien liukuominaisuuksia voidaan parantaa lisäämällä niihin boorinitridiä (BN). Boorinitridillä voidaan myös muokata muovin sulatyöstöominaisuuksia, koska se ehkäisee sulamurtumien syntymistä ja nostaa sulan muovin leikkausjännityksen kesto. Boorinitridiä voidaan käyttää polyeteenien, polypropeenin, epoksien ja silikonin lisäaineena. Se siirtyy prosessoinnin yhteydessä yleensä valmistuvan tuotteen pintaan muodostaen pinnalle voitelukalvon ja näin ollen se vähentää muovin ja prosessointilaitteiston välistä kitkaa. Boorinitridillä esiintyy kahta kiderakennetta, heksagonaalista ja kuutiollista. Heksagonaalinen kiderakenne mahdollistaa erittäin hyvät voiteluominaisuudet. Kuutiollisen kiderakenteen boorinitridi on erittäin kovaa, sillä on hyvä lämmönjohtavuus, kulumiskestävyys ja kemiallinen kestävyys. Boorinitridin tiheys on 1.9–2.37 g/cm<sup>3</sup>, kitkakerroin 0.2–0.7 ja partikkelikoko 0.07–50 µm. Sen maksimikäyttölämpötila on 985–1800 °C. Boorinitridiä käytetään esimerkiksi maaleissa, avaruusteollisuuden sovelluksissa, piirilevyissä, muotista irrotusaineena ja rasvoissa. [13] Tässä sovelluksessa sitä voitaisiin käyttää täyteaineena polyeteenimatriisissa. Matriisiin voidaan sekoittaa lisäksi myös muita täyteaineita tarpeen mukaan, kunhan varmistetaan niiden yhteensopivuus boorinitridin kanssa.

## 6. PUTKEN VALMISTUS EKSTRUUSIOILLA

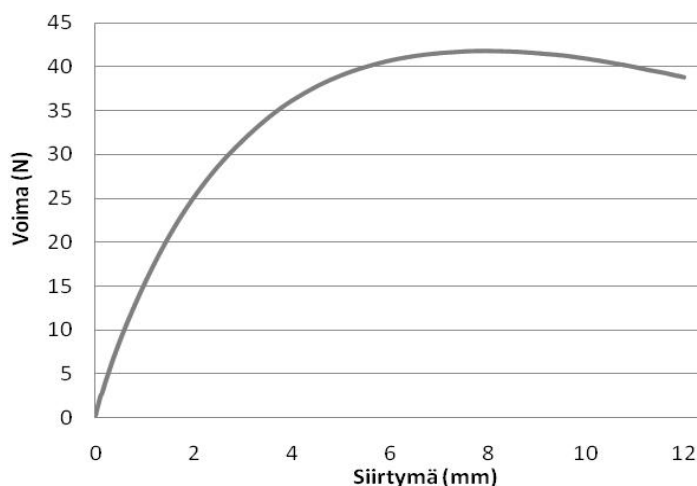
### 6.1. Alustavat testit

Kaikkien polyeteenilaatujen soveltuvuutta putkenvalmistukseen testattiin Tampereen teknillisen yliopiston Muovi- ja Elastomeeritekniikan putkenvalmistuslinjalla (ks. luku 6.3). Tarkoituksena oli saada käsitys prosessoinnissa tarvittavan laitteiston parametreistä ja tutkia, millä muoveista on parhaat ominaisuudet lopputuotteen ominaisuuksien kannalta. Helpoiten prosessoitavissa oli BorSafe<sup>TM</sup> ME3441, koska se virtasi huomattavasti paremmin kuin korkean tiheyden polyeteenit. Yleisesti ottaen Borealikes muovit pitivät hyvin muotonsa sulana, joten putken muotoisen tuotteen valmistaminen ei ollut ongelma. Muovien sulalujuus ei ollut erityisen korkea, mutta tämä ei aiheuttanut ongelmia prosessoinnissa. ExxonMobilin HDPE-laaduista ei saatu valmistettua putkea käytössä olevalla laitteistolla, vaan putki romahti jäähdätyksen yhteydessä. Jos käytössä olisi ollut alipainetta käyttävä kalibrointilaitteisto, putki olisi voitu pakottaa muotoonsa jäähdätyksen aikana ja putken valmistus olisi oletettavasti onnistunut. ExxonMobilin polyeteenilaadut jouduttiin jättämään tutkimuksesta pois. Borealikes polyeteeneistä valmistetuista putkista mitattiin taivuttamiseen tarvittava voima kolmipistetaivutuksella luvuissa 3.5. ja 4.8. kuvatulla tavalla (taulukko 7 ja kuva 27). Taivutuskokeen perusteella jatkotutkimukseen valittiin kaksi mielenkiintoisinta HDPE-laatua.

*Taulukko 7. Putkien taivuttamiseen tarvittava voima suhteutettuna näytteeseen 1.*

Näyte 1	100.0
BorSafe <sup>TM</sup> HE3470-LS	94.2
BorSafe <sup>TM</sup> HE3494-LS	100.3
BorSafe <sup>TM</sup> HE3492-LS	97.2
BorSafe <sup>TM</sup> ME3441	77.3

Koska jäykkyys on oleellinen lopputuotteen ominaisuus, testien perusteella valittiin parhaimman jäykkyysarvon omaavaa muovi, eli BorSafe<sup>TM</sup> HE3494-LS jatkoprosessointiin. Jatkoon valittiin myös BorSafe<sup>TM</sup> HE3470-LS sen sisältämän hiilen (hiilimustaa > 2 %) takia koska haluttiin tietää, onko hiilellä vaikutusta sovelluksen kitkaominaisuuksiin. BorSafe<sup>TM</sup> HE3470-LS ja BorSafe<sup>TM</sup> HE3492-LS olivat muilta ominaisuuksiltaan niin samankaltaisia, että niitä molempia katsottiin turhaksi tutkia edelleen pelkästään jäykkyytensä takia (vrt. taulukko 5).



Kuva 27. Esimerkki näytteen 1 voima-siirtymäkäyrästä.

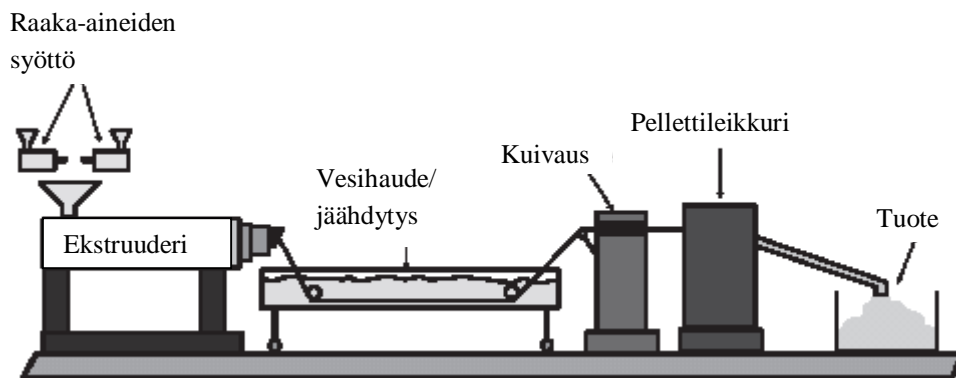
## 6.2. Seostus

Kumpaankin valittuun HDPE-laatuun sekoitettiin teflonjauhetta siten, että sen pitoisuus putkessa oli 12, 15, ja 17 p. % (taulukko 8). Toinen koe-erä tehtiin BorSafe™ HE3494-LS:stä, PTFE:stä ja mikrokokoisista C-lasipalloista tarkoituksena edelleen parantaa materiaalin liukuominaisuuksia. Jokaista seosta valmistettiin noin kolme kiloa putkikoeajoja varten.

Taulukko 8. Putkenvalmistusta varten tehdyt materiaaliseostukset.

Seos	Koostumus (p. %)		
	HDPE	PTFE	Lasipallo
HDPE + 12 % PTFE	88	12	0
HDPE + 15 % PTFE	85	15	0
HDPE + 17 % PTFE	83	17	0
HDPE + 16 % PTFE + 2 % lasi	82	16	2

Seostus jouduttiin tekemään sulatilassa, koska käsin sekoitetusta muoviseoksesta ei saatu suoraan valmistettua homogeenista putkea yksiruuviekstruuderilla. Seostus suoritettiin Brabender DSE25 kaksiruuviekstruuderilla siten, että ensin tehtiin esisekoitus käsin kiinteässä tilassa, jonka jälkeen jauhe-pellettiseos ajettiin ekstruuderin läpi. Ekstruuderin ruuvit pyörivät samansuuntaisesti. Ekstrudaatti jäähdytettiin vesitankissa, jonka jälkeen se leikattiin Brabenderin mekaanisella leikkurilla pelleteiksi. Kaaviokuva sekoitukseen käytettävästä laitteistosta on kuvassa 28 ja seostuksessa käytetyt parametrit on esitetty taulukossa 9. Käsin esisekoitusta tehtäessä havaittiin, että PTFE-jauhe sekoittui helpommin BorSafe™ HE3494-LS:ään. Koska molemmat matriisimuovit olivat korkeatiheyksistä polyeteeniä, BorSafe™ HE3470-LS:n sisältämä hiili oli todennäköisin syy ilmiölle.



Kuva 28. Sekoituslaitteisto. [5]

Suuremmilla PTFE -pitoisuuksilla ongelmana oli sulan epätasainen virtaus ulos muotista. Syyksi epäiltiin suuttimen tukkeutumista, mutta ilmeisesti syynä olikin samaan suuntaan pyörivien kaksiruuviekstruuderin ruuvien aiheuttama sulan virtaus yhdistettynä liian lyhyeen suuttimeen. Tästä syystä sula pyrki pääasiassa vain suuttimen toisesta reiästä ulos.

Taulukko 9. Seostusten ekstruusioparametrit. Vyöhyke 9 on lähimpänä suutinta.

Materiaali		HE3494-LS + PTFE	HE3470-LS + PTFE	HE3494-LS + PTFE + lasipallot
Ekstruuderin vyöhykelämpötilat (°C)	1	210	210	210
	2	210	210	210
	3	215	215	215
	4	220	220	220
	5	220	220	220
	6	220	220	215
	7	215	215	210
	8	210	210	210
	9	210	220	210
Suuttimen lämpötila (°C)		210	220	210
Ruuvin kierrosnopeus (rpm)		84	84	80
Veto (m/min)		3.8	3.8	2.1

Lasipalloja seostettaessa tehokkaimmaksi tavaksi havaittiin ensin teflonjauheen ja lasipallojen sekoitus käsin, jonka jälkeen seokseen lisättiin HDPE. Vasta näin esisekoitettu raaka-aineseos ajettiin kaksiruuviekstruuderin läpi. Vielä tasaisempi partikkelijakauma olisi saatu aikaan käyttämällä gravimetristä syöttölaitteistoa.

### 6.3. Putkenvalmistuslaitteisto

Putken valmistukseen käytettiin Brabender yksiruuviekstruuderia. Prosessointi suoritettiin perusmallisella kolmivyöhykkeisellä ruuvilla ilman erillisiä sekoitusosia. Brabenderin L/D -suhde on 25. Suutin valmistettiin työkaluteräksestä aikaisemmin



käytössä olleesta putkisuuttimesta mallia ottaen. Suutin koostuu neljästä osasta, jotka yhdessä muodostavat kokoonpanon (kuva 29). Suuttimen lopulliset mitat selvitettiin kokeilemalla ekstruusiota PTFE-seostetulla HDPE:llä ja suuttimen dimensioita ja prosessointiparametrejä muutettiin, kunnes putkesta saatiin oikean kokoista. Putken ulkohalkaisija asetettiin oikeaan mittaan erityisen kalibraattorin avulla, joka oli kiinnitettynä jäähdytystankin alkupäähän (kuva 5). Kalibraattorin sisähalkaisija oli 6 mm ja pituus 28 mm.



*Kuva 29. Putken valmistuksessa käytetty suutin.*

Jäähdytystankkiin johdettiin koko ajan kylmää vettä, jotta sen lämpötila ei päässyt nousemaan liian korkeaksi. Veden lämpötila ei kuitenkaan pysynyt aivan vakiona vaan riippui putkituotannon nopeudesta. Tuotantonopeus (noin 1.2 m/min) oli kuitenkin niin alhainen, että putki ehti hyvin jähmettyä. Myös kalibraattoria jäähdytettiin veden avulla. Kalibraattorin läpi kulkiessaan vielä sula muovi jähmettyi pinnastaan nopeasti, jolloin putken oikea muoto saatiin säilymään. Ekstruusiotuotteen dimensiot määräytyvät sen perusteella, miten paljon muovimassaa syötetään suuttimen läpi suhteessa vetokoneen nopeuteen. Näin ollen kalibraattorin pakottaessa putken ulkohalkaisijan tiettyyn mittaan sisähalkaisijaa voitiin säätää ekstruuderin ruuvien nopeutta sekä vetokoneen nopeutta muuttamalla. Putken reikää saadaan pienennettyä myös suuttimen torpedoa kaventamalla. Suuttimen skemaattiset piirustukset ovat liitteessä 6.

#### **6.4. Putkinäytteiden valmistus**

Kaikista sekoitetuista materiaaleista saatiin valmistettua putkea. BorSafe<sup>TM</sup> HE3494-LS:än pohjautuvat seostukset olivat helpommin prosessoitavia kuin BorSafe<sup>TM</sup> HE3470-LS:än. Myös PTFE-pitoisuuden noustessa prosessoinnissa ilmeni ongelmia, koska sulan viskositeetti nousi huomattavasti. Tämä aiheutti ekstruuderin ruuvien pysähtelyä. Ongelma saatiin ainakin osittain korjattua nostamalla prosessointilämpötiloja. Seostetun materiaalin sulalujuus oli paljon suurempi kuin puhtaan korkeatiheyksisen polyeteenin. Sen pinnanlaatu oli myös heikompi johtuen prosessointilämpötiloissa sulamattomasta PTFE-jauheesta. Lopputuotteeseen

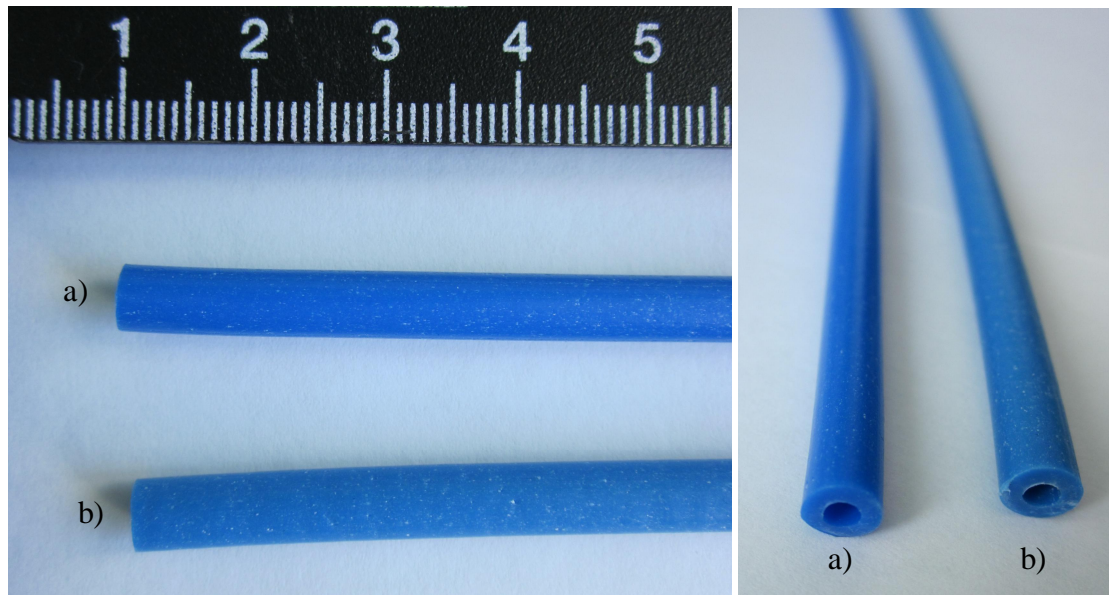
(erityisesti BorSafe™ HE3470-LS:än tapauksessa) syntyi pieniä reikiä tuntemattomasta syystä. Huomattiin, että PTFE–seostettu HDPE ei ollut taivutettaessa yhtä jäykkää kuin puhdas HDPE. Jäykkyyden aleneminen voi johtua esimerkiksi siitä, että PTFE–partikkelien ja polyteenimatriisin välillä vallitsee huono adheesio sekä siitä, että PTFE–jauhe ei ole täysin tasaisesti jakautunut matriisiin. Myös lisäainepartikkelien määrän kasvu saattaa aiheuttaa mekaanisten ominaisuuksien heikkenemistä siinä tapauksessa, että partikkelit ovat liian suuria tai muodostavat agglomeraatteja luoden matriisiin epäjatkuvuuskoh tia. Erityisesti huonon adheesio n tapauksessa epäjatkuvuuskohdat aiheuttavat mekaanisten ominaisuuksien laskua. [13,14,16]

Alustavien kitkamittausten (luku 7) perusteella seostuksista valittiin alhaisimman kitkakertoimen omaava materiaali jatkoprosessointiin. Materiaaliksi valikoitui korkeatiheksinen polyeteeni BorSafe™ HE3494-LS, joka sisälsi 15 p. % PTFE–jauhetta. Hiiltä sisältävän BorSafe™ HE3470-LS:n kitkan arvo metallia vasten oli suurempi kuin BorSafe™ HE3494-LS:n. Suutin optimoitiin alemman kitkakertoimen omaavalle materiaalille, jolloin pystyttiin valmistamaan dimensioiltaan oikean kokoista putkea. Ekstruusioparametrit ovat taulukossa 10. Samalla suuttimella valmistettiin putkea myös 16 p. % PTFE–jauhetta ja 2 p. % lasipalloja sisältävästä BorSafe™ HE3494-LS:ään pohjautuvasta seoksesta. Näytteet sekä niiden nimeäminen on esitetty kuvassa 30.

*Taulukko 10. Ekstruusioparametrit. Vyöhyke 3 on lähimpänä suutinta.*

Materiaali		BorSafe™ HE3494-LS + 15 p. % PTFE	BorSafe™ HE3494-LS + 16 p. % PTFE + 2 p. % lasipallot
Vyöhykkeet (°C)	1	227	230
	2	233	235
	3	238	240
Suuttimen lämpötila (°C)		245	245
Ruuvin kierrosnopeus (rpm)		37	42
Veto (m/min)		1.2	1.2

Putken valmistus BorSafe™ HE3494-LS + 15 p. % PTFE:stä onnistui melko hyvin. Putkessa oli havaittavissa lievää ovaalimaisuutta, mutta dimensiot pysyivät kuitenkin sallituissa rajoissa. Ovaalimaisuus johtui todennäköisimmin epätäydellisestä linjatusta laitteistosta. Tämä aiheutti vielä pehmeään putkeen jännityksiä, jotka aiheuttivat vääntyilyä. Vääntyilystä taas seurasi se, että putki ei pysynyt täysin pyöreänä, vaikka jäähdetyksen yhteydessä käytössä olikin kalibraattori. Ongelmaa voitaisiin jonkin verran korjata linjaamalla laitteisto uudelleen.



Kuva 30. Valmistetut putkinäytteet. a) Näyte 3 (*BorSafe<sup>TM</sup> HE3494-LS* + 15 p. % PTFE) b) näyte 4 (*BorSafe<sup>TM</sup> HE3494-LS* + 16 p. % PTFE + 2 p. % lasipallot).

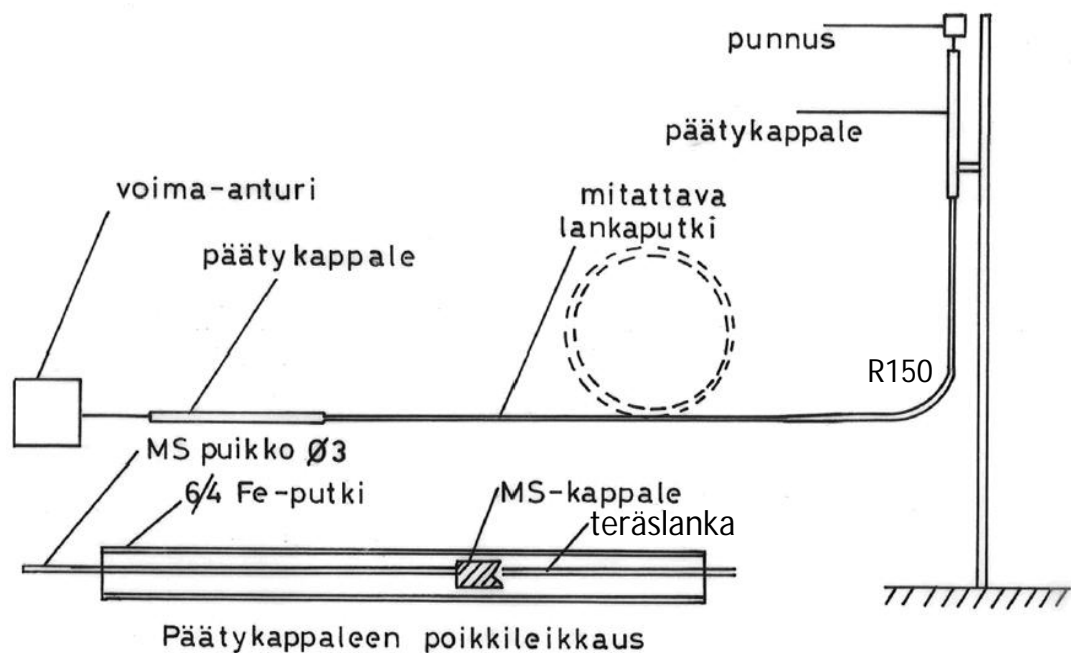
Lasipalloja ja PTFE:tä sisältävästä HDPE:stä onnistuttiin valmistamaan putkea. Käytössä ollut suutin oli sama kuin aiemmissakin ekstruusioissa. Ekstruusioparametrit on listattu taulukkoon 10. Materiaalin virtaus ei ollut täysin tasaista ekstruusion loppupuolella mikä saattoi johtua siitä, että PTFE -jauhe ja lasipallot kertyivät jonkin verran suuttimeen ja ruuvikanavaan, joka taas aiheutti ekstruusioruuvien pysähtelyä. Toinen ongelma oli kalibraattorin tukkeutuminen sulan epästabiilin virtauksen takia. Tukkeutuminen aiheutti valmistettavan putken katkeilua. Putken sisäreiän halkaisijan säätö oli myös suuri ongelma, koska sulan epätasainen virtaus aiheutti muutoksia sisähalkaisijaan. Reiän riittävän pieni läpimitta olisi saavutettu helpommin suuttimen torpedoa kaventamalla, mutta prosessointiparametrejä säätämällä päästiin kuitenkin riittävän hyvään tulokseen.

## 7. EKSTRUUSIOILLA VALMISTETUN PUTKEN TESTAUS

Valmistetuista putkista testattiin kitkaominaisuuksia työntämällä niiden läpi metallilankaa niin, että putki oli joko suorana tai kiepillä. Tuloksia verrattiin kaupallisten näytteiden 1 ja 2 vastaaviin tuloksiin. Putket analysoitiin myös pyyhkäisyelektronimikroskoopilla.

### 7.1. Kitkamittausmenetelmä

Kitkamittaukset tehtiin työntämällä kuparoitua teräslankaa (halkaisija 1.2 mm) putken läpi kun putki oli suorana, yhdellä 300 mm kiepillä ja kahdella 300 mm kiepillä (kuva 31).

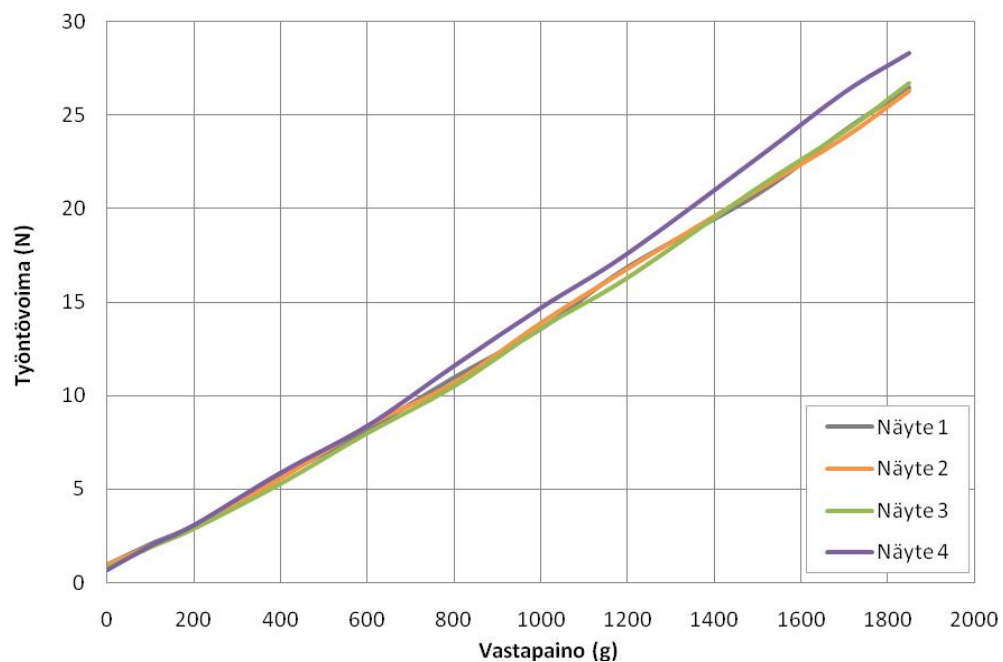


Kuva 31. Kitkamittauslaitteisto. Kiepin paikka on merkitty katkoviivoilla.

Näytteet 3 ja 4 laitettiin mittauksien ajaksi tukiputken sisään, koska ne eivät olleet riittävän jäykkä ja jäykkyydellä on vaikutusta mittaustuloksiin. Putken toinen pää asetettiin voima-anturin puoleiseen päähän ja toinen pää kiinnitettiin osoittamaan ylöspäin ja sen päälle asetettiin punnus. Mittaus tehtiin useilla eri punnuksen massoilla (0–1850 g). Voima-anturia työnnettiin langan päätä vasten, jolloin liikettä vastustava voima voitiin lukea anturin näytöltä.

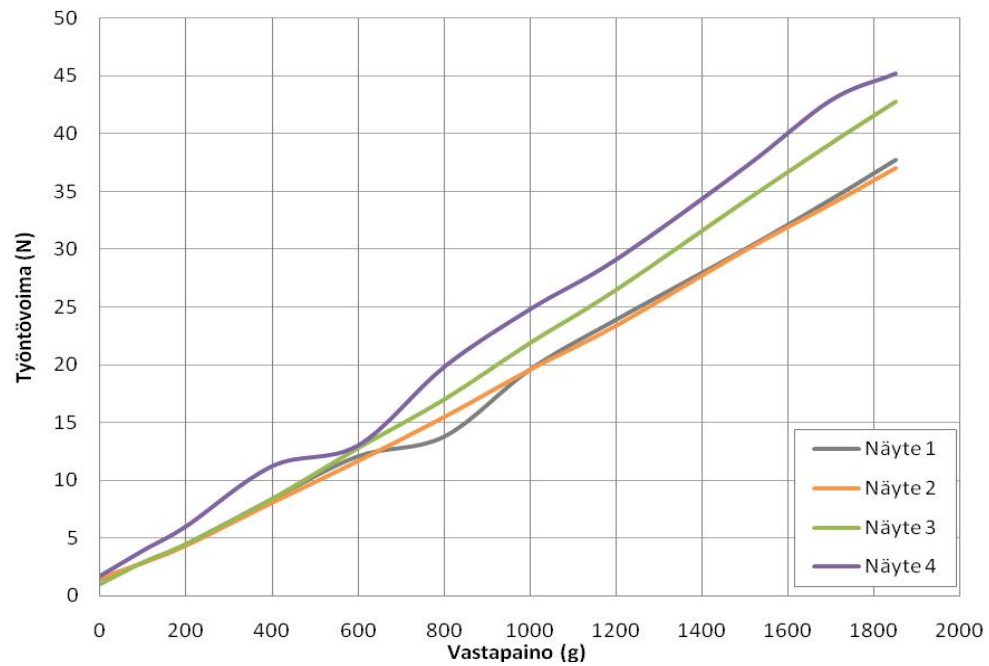
## 7.2. Kitkamittaustulokset

Näytteet nimettiin seuraavasti: näyte 1 (kaupallinen putki; 86 p. % HDPE ja 14 p. % PTFE ja mahdollisesti pieni määrä piitä), näyte 2 (kaupallinen putki; 82 p. % HDPE, 16 p. % PTFE ja 2 p. % lasipallot), näyte 3 (BorSafe<sup>TM</sup> HE3494-LS ja 15 p. % PTFE-jauhe) ja näyte 4 (BorSafe<sup>TM</sup> HE3494-LS, 16 p. % PTFE-jauhe ja 2 p. % lasipallot). Langan havaittuun kulkuvastukseen vaikuttivat ainakin putken mutkat ja käytetty vastapaino. Putkien materiaalin ja havaitun kulkuvastuksen välillä on yhteys, mutta myös putkien dimensioiden mahdolliset vaihtelut voivat vaikuttaa tuloksiin. Näin on erityisesti teflonjauhetta ja lasipalloja sisältävän näytteen 4 tapauksessa, koska prosessoinnin hankaluuksista johtuen putken halkaisijassa esiintyy mittavaihtelua. Mittauksissa käytettiin 8 metriä pitkiä putkia. Putkien ollessa suorana (kuva 32) voidaan havaita, että langan työntäminen näytteen 4 läpi vaatii hieman suuremmat voimat kuin muilla näytteillä. Tämä voi selittyä putken sisäpinnan epätasaisuudella. Elektronimikroskooppikuvista (luku 7.3) voidaan havaita rikkoutuneita lasipalloja ja muita epätasaisuuksia, jotka voivat vaikeuttaa langan kulkua putkessa. Kevyemmällä vastapainoilla ero muihin näytteisiin ei kuitenkaan ole merkittävän suuri.



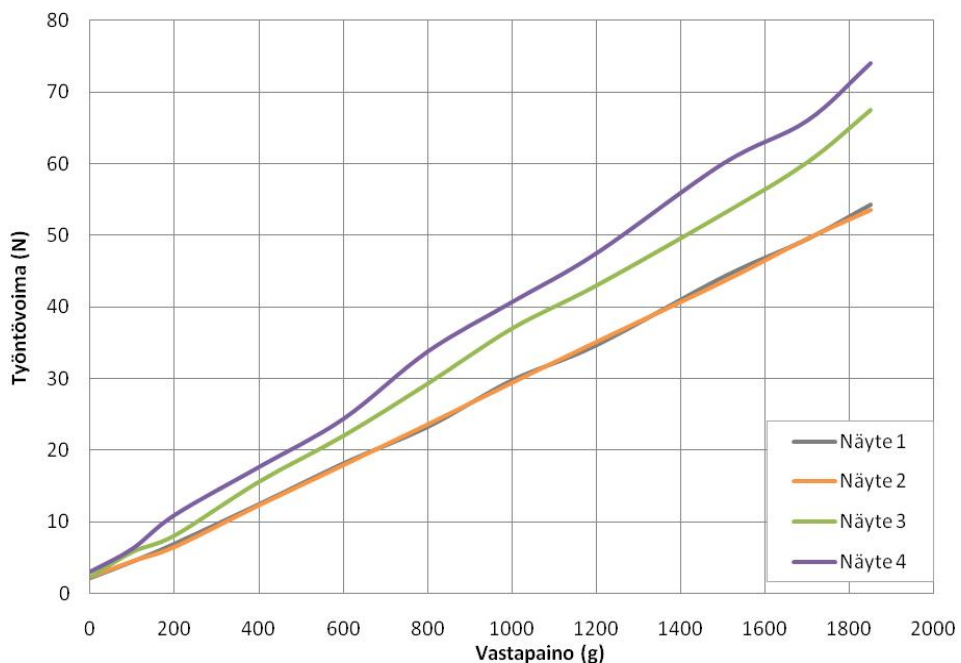
Kuva 32. Näytteet ilman kieppiä.

Langan työntäminen kiepillä olevan putken läpi vaatii suuremmat voimat kuin ilman kieppiä (kuva 31). Näytteet 3 ja 4 aiheuttivat selvästi suuremman vastuksen langan kululle, mikä oli odotettavissa niiden hieman epätarkkojen dimensioiden ja ei niin jäykän rakenteen perusteella.



Kuva 33. Putkissa yksi Ø 300 mm kieppi.

Kun putket olivat kahdella kiepillä (kuva 30) näytteiden 1 ja 2 ominaisuudet olivat selvästi paremmat näytteisiin 3 ja 4 verrattuna heti alusta lähtien. Suuremmilla vastapainoilla ero kertaantuu aikaisempiin mittauksiin nähden merkittävästi. Eron voidaan olettaa johtuvan ainakin osittain siitä, että putkien ollessa kiepillä langan ja putken välinen kontaktipinta-ala kasvaa.



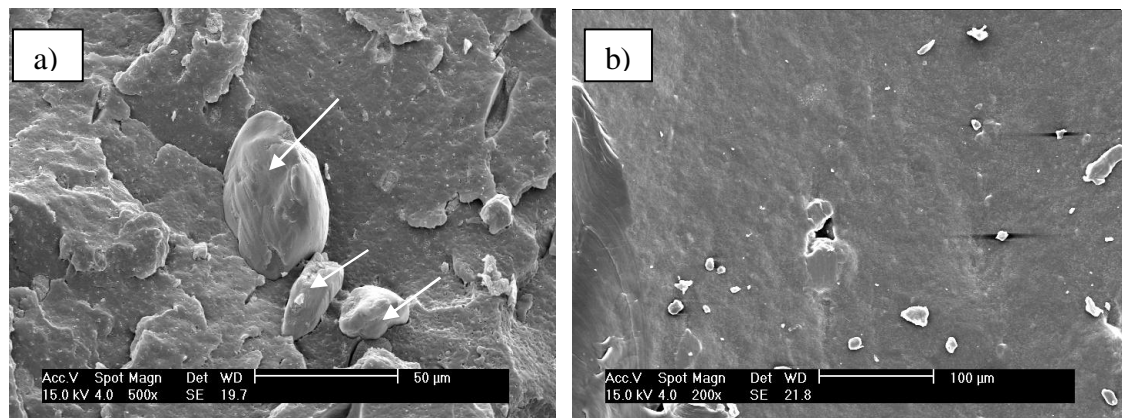
Kuva 34. Putkissa kaksi Ø 300 mm kieppiä.

Yhteenvetona mittaustuloksista voidaan todeta, että valmistetut putket eivät yltäneet liukuominaisuuksiltaan näytteiden 1 ja 2 tasolle, mutta suunta on kuitenkin oikea.

Putkien ominaisuuksia voitaisiin parantaa jonkin verran jo prosessointiparametrejä tarkentamalla. Lisäksi näytteet 1 ja 2 olivat käsin taivuteltaessa huomattavasti näytettä 3 ja 4 jäykempiä. Tämä on voinut myös vaikuttaa putkien kitkaominaisuuksiin heikentävästi. Putkien jäykkyys on oleellista erityisesti siksi, koska käyttösovelluksessa langan syöttö tapahtuu työntämällä, jolloin lanka hankautuu putkea vasten suuremmalla voimalla kuin siinä tapauksessa, että lanka vedettäisiin putken läpi. Putkien jäykkyysominaisuuksia parantamalla päästäisiin oletettavasti parempiin tuloksiin.

### 7.3. Elektronimikroskopia

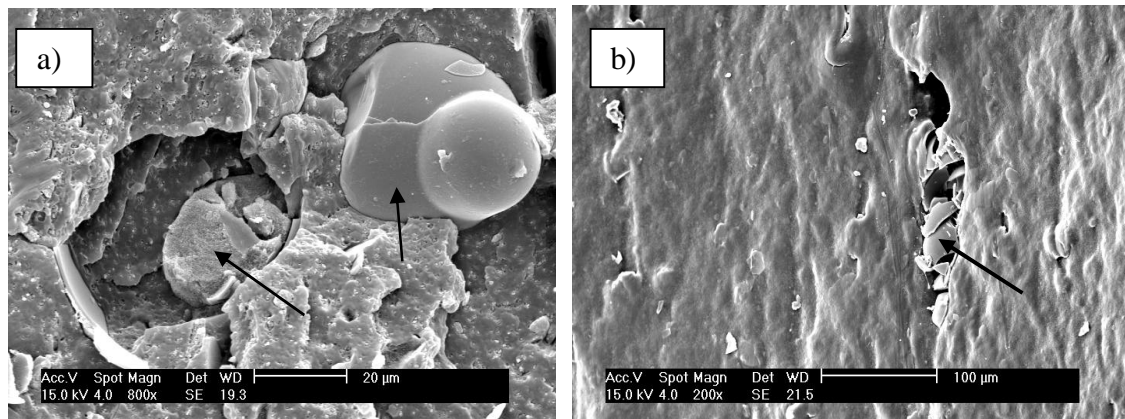
Ekstruusiolla valmistetuista putkista (näyte 3 ja 4) otettiin elektronimikroskooppikuvat sekä murtopinnalta että liukupinnalta, jolloin voitiin arvioida partikkelijakaumaa ja sisäpinnan tasaisuutta (kuvat 35 ja 36). Mittaukset tehtiin Philips XL30 -elektronimikroskoopilla 15 kV kiihdytysjännitteellä. Näytteet pinnoitettiin kullalla.



Kuva 35. Näytteen 3 murtopinta (a) ja sisäpinta (b). Murtopinnalla on havaittavissa teflonpartikkeleita. Sisäpinta on melko tasainen epäpuhtauksia lukuun ottamatta.

Näytteen 3 partikkelijakauma oli melko tasainen ja sisäpinnassa oli vain vähän epätasaisuuksia. Näytteen sisäpinnalla olevat epäpuhtauspartikkelit voivat olla peräisin joko likaisesta ekstruusiosuuttimesta tai elektronimikroskooppinäytteen valmistuksesta. Näytteen 3 ominaisuuksia voitaisiin parantaa kehittämällä raaka-aineiden sekoitusprosessi sellaiseksi, että partikkelijakauma saataisiin vieläkin tasaisemmaksi. Tämä voidaan tehdä esimerkiksi sekoittamiseen käytettävän ekstruuderin ruuvigeometriaa muuttamalla. Lisäksi materiaalin syöttö olisi hyvä tehdä esimerkiksi gravimetrillä eikä panostyyppisesti kuten tässä, jolloin voitaisiin vielä vähentää hienojakoisen jauheen erottumista suuremmista muovigranulaateista sekoitusprosessin alkuvaiheessa. Positiivista on se, että PTFE-partikkelien ja HDPE-matriisin välillä ei ole havaittavissa onkaloita, eli niiden välinen mekaaninen adheesio on hyvä.





*Kuva 36. Näytteen 4 murtopinta (a) ja sisäpinta (b). Murtopinnalla on haljennut teflonpartikkeli ja lasipallo. Sisäpinta on epätasainen ja pinnalla on myös rikkoutunut lasipallo.*

Myös näytteen 4 partikkelijakauma oli melko tasainen, vaikka seostusvaiheessa olikin lieviä hankaluuksia saada lasipallot sekoittumaan muihin aineisiin esisekoituksen yhteydessä. Erityisesti lasipalloja käytettäessä on tärkeää, että raaka-aineiden syöttö sekoittavaan ekstruuderiin on hallittua, koska lasipallot eivät sekoitu hyvin suurikokoisiin muovigranulaatteihin. Lasipallojen pyöreä muoto edesauttaa niiden valumista hopperin pohjalle syötön yhteydessä. Elektronimikroskooppikuvista voidaan havaita prosessoinnin aikana rikkoutuneita lasipalloja, jotka vaikuttavat negatiivisesti putken liukuominaisuuksiin erityisesti esiintyessään putken sisäpinnalla. Tämä selittää osaltaan näytteen 4 heikommat kitkaominaisuudet muihin näytteisiin verrattuna. Jotta lasipallot säilyisivät ehjänä, ne olisi lisättävä muoviseokseen vasta siinä vaiheessa, kun matriisimuovi on jo sulaa. Näin niihin kohdistuvat ekstruusioruuvien pyörimisestä aiheutuvat voimat ovat pienempiä. Näytteen sisäpinta on melko epätasainen, mikä voi olla seurausta raaka-aineen suuremmasta täyteainepitoisuudesta. Lasipallot voivat aiheuttaa epätasaisuutta sijaitessaan heti pinnan alapuolella.



## 8. LOPPUPÄÄTELMÄT

Työn tarkoituksena oli valmistaa muoviputkea, jolla on alhainen kitkakerroin metallia vasten sekä selvittää, miten putkea voidaan prosessoida järkevästi. Näyte 3 (BorSafe<sup>TM</sup> HE3494-LS ja 15 p. % PTFE-jauhe) on kitkaominaisuuksiltaan yhtä hyvä kuin näytteet 1 ja 2 (näyte 1: 86 p. % HDPE ja 14 p. % PTFE ja mahdollisesti pieni määrä piitä; näyte 2: 82 p. % HDPE, 16 p. % PTFE ja 2 p. % lasipallot) suoralle putkelle tehdyissä mittauksissa. Putkeen tehdyt kiepit kuitenkin kasvattivat työntövoiman tarvetta niin paljon, etteivät sen ominaisuusvaatimukset alhaisesta kulkuvastuksesta täysin täyty. Näyte 4 (BorSafe<sup>TM</sup> HE3494-LS, 16 p. % PTFE-jauhe ja 2 p. % lasipallot) ei yllä kaupallisten näytteiden tasolle testauksen missään vaiheessa. Havaittu tarvittavan työntövoiman kasvu testeissä ei välttämättä kummankaan putken kohdalla kuitenkaan ole materiaaliominaisuus, vaan voi johtua prosessoinnin epätarkkuudesta. Päätöksiä jatkosta, ainakaan jonkin materiaalityöryhmän hylkääviä päätöksiä, ei kannattane tehdä suoraan tässä työssä esitettyjen kitkamittaustulosten perusteella. Erityisesti näytteen 4 valmistuksen hankaluudet heijastuvat itse putkituotteeseen huonontaan sen pinnanlaatua. Putkien valmistusta tulisi ensin kokeilla teollisessa mittakaavassa siten, että niille saadaan oikeat, toleranssirajoissa olevat dimensioid ja pinnanlaatu. Tämän jälkeen kitkamittaustulokset ja muut analyysit ovat suoraan verrattavissa kaupallisten tuotteiden vastaaviin.

Työn kannalta keskeisiä asioita ovat:

- Materiaalin valinta näytteen 3 kohdalla oli melko onnistunut, koska putken kitkaominaisuudet ovat kohtuulliset.
- Näytteen 4 kohdalla materiaalien valinnasta ei voi tehdä suoria johtopäätöksiä prosessointiongelmista johtuneen putken huonon laadun takia.
- Prosessointilaitteiston puutteiden takia putkien dimensioid eivät olleet niin tarkat, kuin teollisesti on mahdollista saavuttaa.
- Dimensioiden vaihtelu vaikuttaa kitkaominaisuuksiin heikentävästi, koska liian pieni putken sisäreikä haittaa langan kulkemista putkessa.
- Täyteaineiden (teflonjauhe ja lasipallot) sekoittumista matriisiin olisi parannettava edelleen.
- Sekoitustekniikkaa tulisi lasipallojen kohdalla muuttaa, jotta ne saataisiin pysymään ehjinä (esim. lasipallojen syöttö myöhemmässä ekstruusion vaiheessa).

- Putken jäykkyyttä tulee lisätä, koska ilmeisesti metallilanka kulkee jäykässä putkessa paremmin. Tämä voidaan tehdä esimerkiksi pinnoittamalla putki jollain jäykemmällä materiaalilla tai kasvattamalla putken seinämävahvuutta.

Jatkokehityksen kannalta on tärkeää, ettei putkien valmistuksesta aiheudu laadullisia ongelmia. Tämä edellyttää tarkkaa prosessointityökalujen suunnittelua. Raaka-aineen tulee myös olla tasalaatuista, jolloin valmistusprosessi saadaan automatisoitua eikä tuotteen ominaisuuksiin tule turhaa vaihtelua.

## LÄHTEET

- [1] Rosato, Dominick V., Rosato, Donald V., Rosato, Matthew V. Plastic Product Material and Process Selection Handbook. 2004, Elsevier Ltd. 618 p.
- [2] Maier, C., Haber, T. Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook. 1998, William Andrew Inc. 452 p.
- [3] Hensen, F. Plastics Extrusion Technology, 2<sup>nd</sup> ed. 1997, Hanser Publishers. 653 p.
- [4] Rauwendaal, C. Polymer Extrusion, 3<sup>rd</sup> ed. 1994, Hanser Publishers. 568 p.
- [5] Giles, H., Wagner, J., Mount, E. Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook. 2005, William Andrew, Inc. 560 p.
- [6] Rosato, D.V. Extruding Plastics - A Practical Processing Handbook. 1998, Springer-Verlag. 849 p.
- [7] Mills, N. Plastics, Microstructure and Engineering Applications, 3<sup>rd</sup> ed. 2005, Butterworth Heinemann. 528 p.
- [8] Harper, C. A. Modern Plastics Handbook. 2000, McGraw-Hill. 1298 p.
- [9] Butler, T., Morris, B. PE based multilayer film structures. Multilayer Flexible Packaging, Edited by John R. Wagner, Jr. 2010, Elsevier Inc. pp. 205-230.
- [10] Tabatabaei, S., Carreau, P., Abdellah, A. Microporous membranes obtained from PP/HDPE multilayer films by stretching. Journal of Membrane Science 345 (2009) 1-2. pp. 148-159.
- [11] Hatzikirioglu, S. G., Migler, K. B. Polymer Processing Instabilities: Control and Understanding. 2005, Marcel Dekker. pp. 383-426.
- [12] Sarioglu, A., Hagstrand, P., Månson, J. Fiber Orientation in Multilayer Tubes Processed by a Conical Extruder. Polymer Composites 25 (2004) 3. Society of Plastics Engineers. pp. 331-341.
- [13] Wypych, G. Handbook of Fillers, 3<sup>rd</sup> ed. 2010, ChemTec Publishing. 840 p.
- [14] Murphy, J. Additives for Plastics Handbook. 2<sup>nd</sup> ed. 2001, Elsevier Inc. 484 p.

- [15] Wagner, John R. Jr. Multilayer Flexible Packaging. 2010, Elsevier Inc. pp. 137-162.
- [16] Rothon, Roger N. Particulate-Filled Polymer Composites, 2<sup>nd</sup> ed. 2003, Smithers Rapra Technology. 571 p.
- [17] Wildi, R. C., Maier, C. Understanding Compounding. 1998, Hanser Verlag. 189 p.
- [18] Mark, J. et al. Physical Properties of Polymers, 3<sup>rd</sup> ed. 2004, Cambridge University Press. 519 p.
- [19] Martin, Peter M., Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Science, Applications and Technology. 2009, Elsevier Inc. 956 p.
- [20] Stuart, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. 2004, JohnWiley & Sons, Ltd. 242 p.
- [21] Scheirs, J. Compositional And Failure Analysis of Polymers: a practical approach. 2000, John Wiley and Sons. 766 p.
- [22] Aarnio, A. Characterization of Non-Metallic Materials for Medium Voltage Cable Accessories. 2010, TTY. 80 s.
- [23] DSC-käyrä. FIZ CHEMIE Fachinformationszentrum Chemie GmbH. [WWW]. [Viitattu 16.5.2011]. Saatavissa: [http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/polymere\\_werkstoff/molekulare\\_ordnung/glastemperatur/glastemperatur.vlu/Page/vsc/de/ch/9/mac/polymere\\_werkstoff/molekulare\\_ordnung/glastemperatur/dsc.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/polymere_werkstoff/molekulare_ordnung/glastemperatur/glastemperatur.vlu/Page/vsc/de/ch/9/mac/polymere_werkstoff/molekulare_ordnung/glastemperatur/dsc.vscml.html).
- [24] Mettler Toledo Thermal Analysis Applications, Thermoplastics. 2002. 150 p.
- [25] Zhao, J.-C. Methods for Phase Diagram Determination. 2007, Elsevier Ltd. pp. 151-221.
- [26] Thermal Analysis Tests. NPL on behalf of the Department of Trade and Industry (DTI) and the Technical Partners (AEAT Technology Ltd., MERL Ltd./RAPRA Technology Ltd., NPL Management Ltd., QinetiQ Ltd., and Trend 2000 Ltd.) [WWW]. [Viitattu 29.10.2010]. Saatavissa: <http://materials.npl.co.uk/matsol/thermal.html>.

- [27] Wagner, M. Thermal Analysis in Practice, Application Handbook. METTLER TOLEDO Collected Applications. 2009, Mettler-Toledo AG. 327 p.
- [28] SFS-EN ISO 11358. Plastics – Thermogravimetry (TG) of polymers – General principles. 6.2.1997, Suomen Standardisoimisliitto SFS.
- [29] Crompton, T.R. Polymer Reference Book. 2006, Smithers Rapra Technology. 704 p.
- [30] Meyers, R. A. Encyclopedia of Physical Science and Technology. 3<sup>rd</sup> ed. 2001, Elsevier Ltd. pp. 457-467; 591-612.
- [31] Buschow, K. H. J. et al. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. 2001, Pergamon. 10388 p.
- [32] Worsfold, P. et al. Encyclopedia of Analytical Science, 2<sup>nd</sup> ed. 2005, Elsevier Ltd. pp. 131-143.
- [33] Beaudoin, J. J., Beaudoin, R. Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology: Principles, Techniques and Applications. 2001, William Andrew, Inc. pp. 231-274.
- [34] ASM International Handbook Committee. ASM Handbook, Volume 10 - Materials Characterization. 1986, ASM International. [WWW]. [Viitattu: 4.4.2011]. Saatavissa: [http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=3114&VerticalID=0](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=3114&VerticalID=0).
- [35] SFS-EN ISO 1133. Muovit. Kestomuovien sulamassavirran (MFR) ja sulatilavuusvirran (MVR) määrittäminen. Suomen Standardisoimisliitto SFS. 10.4.1999.
- [36] SFS-EN ISO 178 + A1. Muovit. Taivutusominaisuuksien määrittäminen. 2. painos. Suomen Standardisoimisliitto 2005, Suomen Standardisoimisliitto SFS.
- [37] Piidioksidin IR-spektri. Spectral Database for Organic Compounds SDBS. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). [WWW]. [Viitattu: 11.5.2011]. Saatavissa: [http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi).
- [38] Mark, J. E. Polymer Data Handbook. 2<sup>nd</sup> ed. 2009, Oxford University Press. 1250 p.

- [39] Brydson, J. A. Plastic Materials. 7<sup>th</sup> ed. Elsevier Ltd. 1999. 920 p.
- [40] Halász, J. Kónya, Z., Faragó, Z. T., Siegert K., Kiricsi, I. Degradation of Pure Waste Polyolefins and PVC in the Presence of Modified Porous Catalysts. Studies in Surface Science and Catalysis 174 (2008) 2. pp. 1021–1026.
- [41] Senna, M. M., Aly, H. A., Ali, Z. A. El-Naggar, A. M. Structure-property Behaviour of Electron Beam Irradiated Polytetrafluoroethylene and Polytetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene. Polymer Degradation and Stability 71 (2001) 1. pp. 53–60.
- [42] Fried, J. Polymer Science and Technology. 2<sup>nd</sup> ed. Pearsons Education, Inc. 2003. New Jersey. 582 p.
- [43] Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., Abe, A., Bloch, D. R. Polymer Handbook. 4<sup>th</sup> ed. 1999; 2005, John Wiley & Sons. 2336 p.
- [44] Patankan, S. N., Kranov, Y. A. Hollow glass microsphere HDPE composites for low energy sustainability. Materials Science and Engineering A 527 (2010) 6. pp. 1361–1366.
- [45] Tolinski, M. Additives for Polyolefins: Getting the Most Out of Polypropylene, Polyethylene and TPO. 1<sup>st</sup> ed. Massachusetts, William Andrew, 2009. 278 p.
- [46] Fink, J. K. High Performance Polymers. 2008, William Andrew Publishing. 661 p.
- [47] Zhang, S. W. State-of-the-art of Polymer Tribology. Tribology International 31(1998)1-3. pp. 49-60.
- [48] Fink, J. K. High Performance Polymers. 2008, William Andrew Publishing. 661 p.
- [49] Sobieraj, M. C. Rimnac, C. M. Ultra High Molecular Weight Polyethylene: Mechanics, Morphology, and Clinical Behaviour. Journal of the Mechanical Behaviour of Biomedical Materials 2 (2009). pp. 433-443
- [50] Kurtz, Steven M. UHMWPE Biomaterials Handbook - Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement and Medical Devices. 2<sup>nd</sup> ed. 2009, Elsevier. 588 p.

- [51] Plastics Design Library Staff. *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*. 1995, William Andrew Publishing/Plastics Design Library. 525 p.
- [52] Pettarin, V., Churruca, M. J., Felhös, D., Krager-Kocsis, J., Frontini, P. M. Changes in tribological performance of high molecular weight polyethylene induced by the addition of molybdenum disulphide particles. *Wear* 269 (2010) 1-2. pp. 31–45.

## LIITE 1

Polttokoe, näyte 1.

*Näytteiden kuumennus.*

Lämpötila (°C)	Aika (min)
300	30
400	30
500	31
600	30

*Punnitustulokset ja täyteainepitoisuus.*

Näyte	Upokas (g)	Muovi (g)	Tuhka ja upokas (g)	Tuhka (g)	Täyteainepitoisuus (%)
Näyte 1.1	14.175	1.033	14.176	0.001	0.096805421
Näyte 1.2	13.024	1.229	13.025	0.001	0.081366965
Näyte 1.3	14.203	1.068	14.204	0.001	0.093632959

$$\text{täyteainepitoisuus}(\%) = \frac{m(\text{tuhka} + \text{upokas}) - m(\text{upokas})}{m(\text{muovi})} \cdot 100\% \quad (1)$$



## LIITE 2

Sulaindeksi, näyte 1.

$$MRF(\theta, m_{nom}) = \frac{t_{ref} \cdot m}{m} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \theta &= 190 \quad ^\circ\text{C} \\ t &= 60 \quad \text{s} \\ t_{ref} &= 600 \quad \text{s} \\ m_{nom} &= 2.160 \quad \text{kg} \end{aligned}$$

m= näytteiden massojen keskiarvo  
[g]

Sarja	1	2	3	4	5	6	7
Näytteet (g)	0.044	0.031	0.037	0.032	0.033	0.043	0.044
	0.045	0.034	0.038	0.034	0.030	0.045	0.051
	0.040	0.035	0.034	0.040	0.030	0.038	0.040
	0.044	0.036	0.051	0.036	0.042	0.047	0.038
	0.038	0.032	0.038	0.041	0.031	0.046	0.064
m	0.0422	0.0336	0.0396	0.0366	0.0332	0.0438	0.0474
MFR( $\theta, m_{nom}$ )	0.422	0.336	0.396	0.366	0.332	0.438	0.474

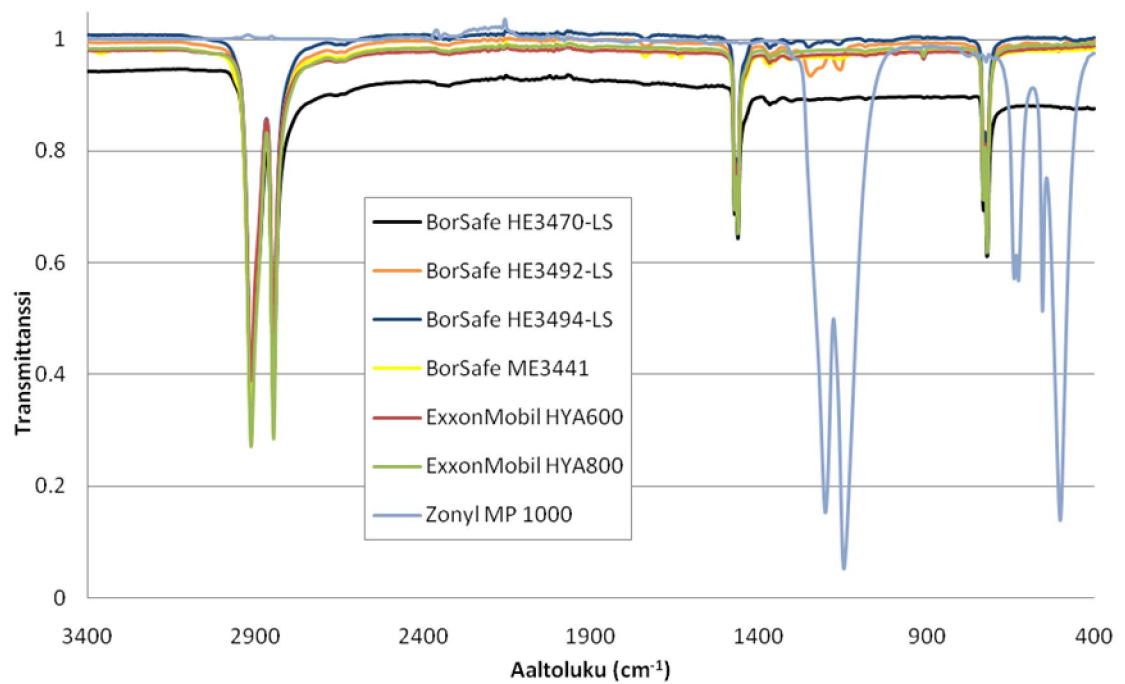
g/10  
min

### LIITE 3

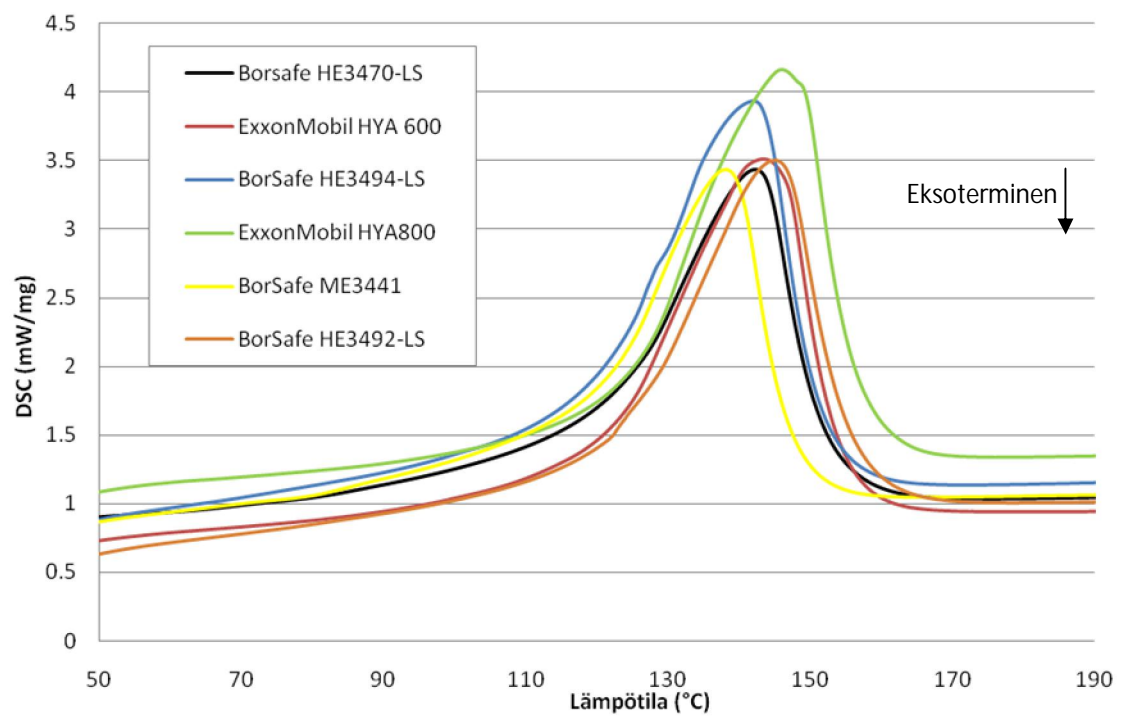
Vetokone: Messphysik  
 Voimaselli: 1 kN  
 Vetonopeus: 5 mm/min  
 Paininten halkaisija: 5 mm  
 Alapaininten väli: 50 mm  
 Päivämäärä: 18.1.2011

Materiaali	Näyte	Halkaisija [mm]	Maksimivoima [N]
Näyte 1	1	5.42	41.86
	2	5.44	42.40
	3	5.48	42.25
	4	5.41	42.32
	5	5.42	42.63
	<b>keskiarvo</b>	<b>5.43</b>	<b>42.29</b>
	<b>S.D.</b>	<b>0.03</b>	<b>0.28</b>
BorSafe™ HE3492-LS	1	4.70	27.10
	2	4.77	28.73
	3	4.90	29.70
	4	4.74	28.44
	5	4.79	29.25
	<b>keskiarvo</b>	<b>4.78</b>	<b>28.64</b>
	<b>S.D.</b>	<b>0.08</b>	<b>0.99</b>
BorSafe™ ME3441	1	4.89	24.10
	2	4.84	24.34
	3	4.83	23.65
	4	4.88	24.98
	5	4.85	24.10
	<b>keskiarvo</b>	<b>4.86</b>	<b>24.23</b>
	<b>S.D.</b>	<b>0.03</b>	<b>0.49</b>
BorSafe™ HE3494-LS	1	5.08	34.74
	2	5.00	32.91
	3	5.04	34.18
	4	4.96	32.72
	5	5.03	33.54
	<b>keskiarvo</b>	<b>5.02</b>	<b>33.62</b>
	<b>S.D.</b>	<b>0.04</b>	<b>0.85</b>
BorSafe™ HE3470-LS	1	4.97	30.75
	2	4.96	30.64
	3	4.96	30.44
	4	4.94	30.47
	5	4.90	29.78
	<b>keskiarvo</b>	<b>4.95</b>	<b>30.42</b>
	<b>S.D.</b>	<b>0.03</b>	<b>0.38</b>

## LIITE 4



*Työssä käytettyjen korkeatiheyspolyeteenien sekä PTFE-jauheen IR-spektrit.*

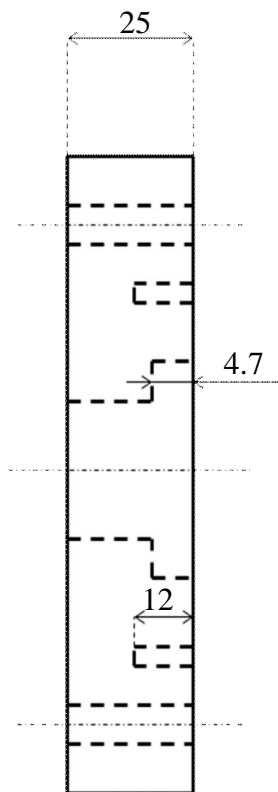
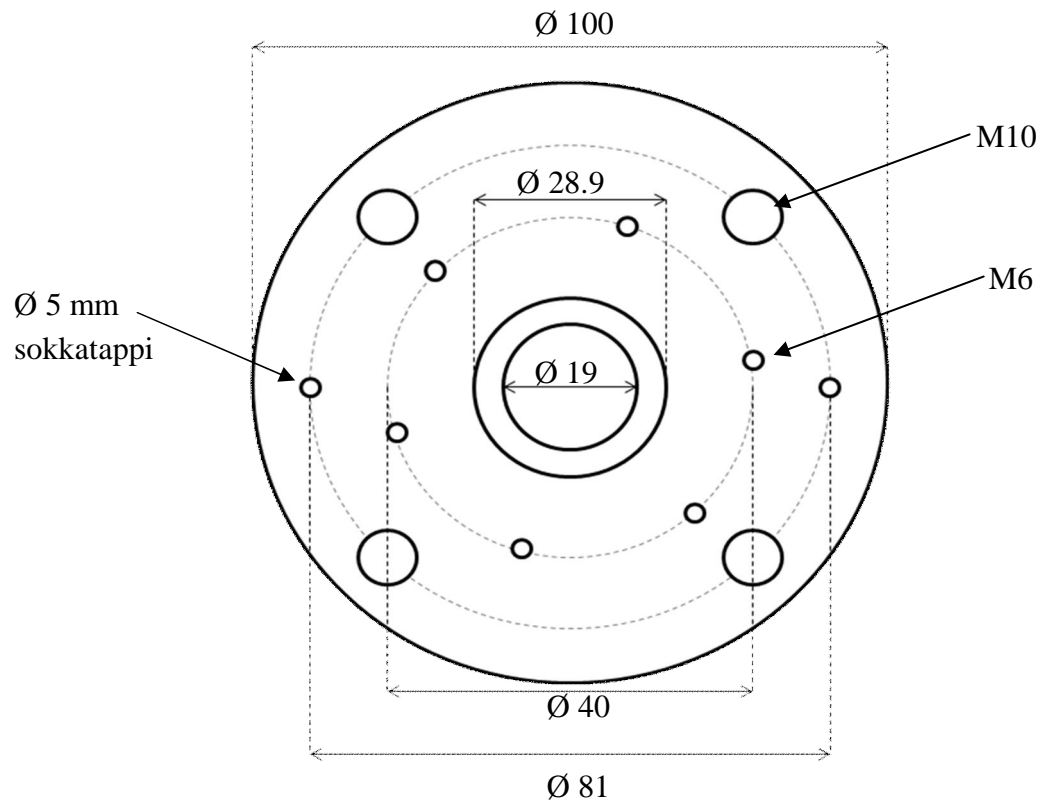


*Työssä käytettyjen korkeatiheyspolyeteenien DSC-käyrät.*

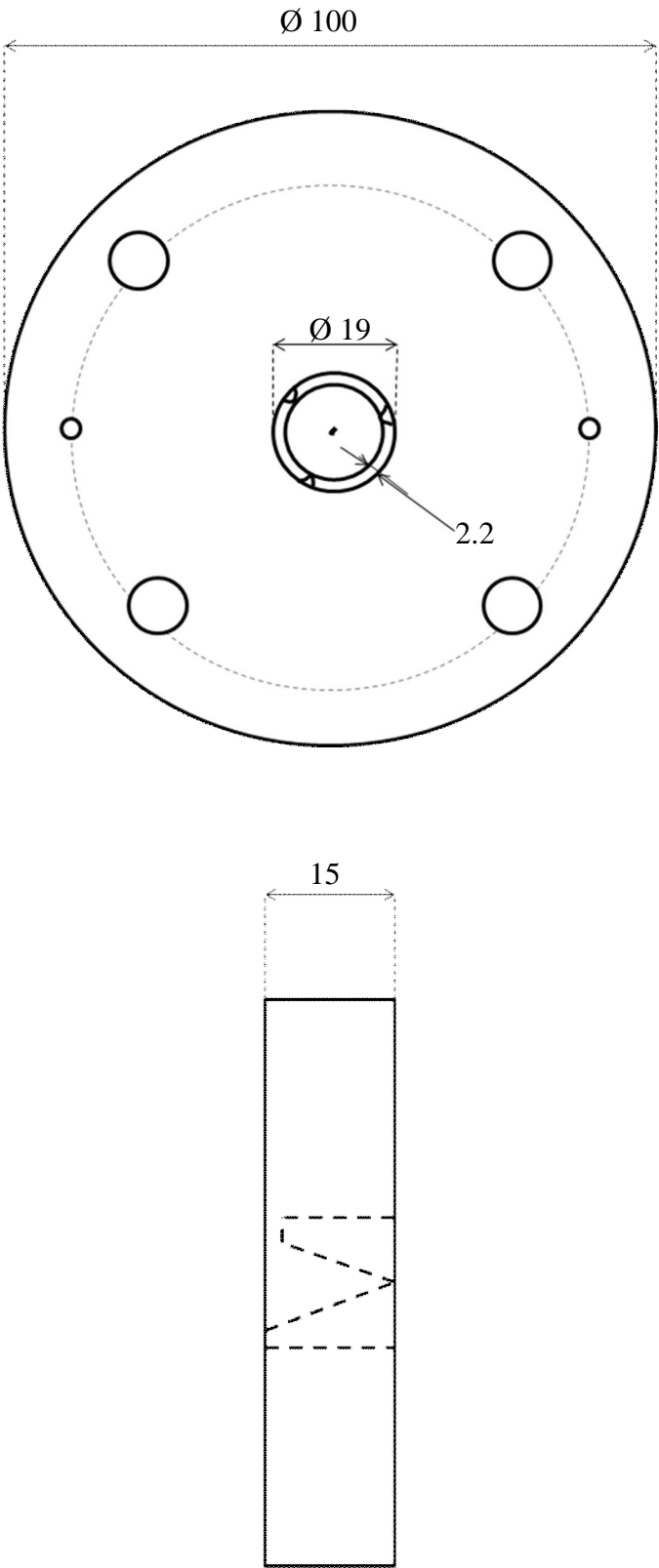
**LIITE 5**

(1/4)

OSA 1

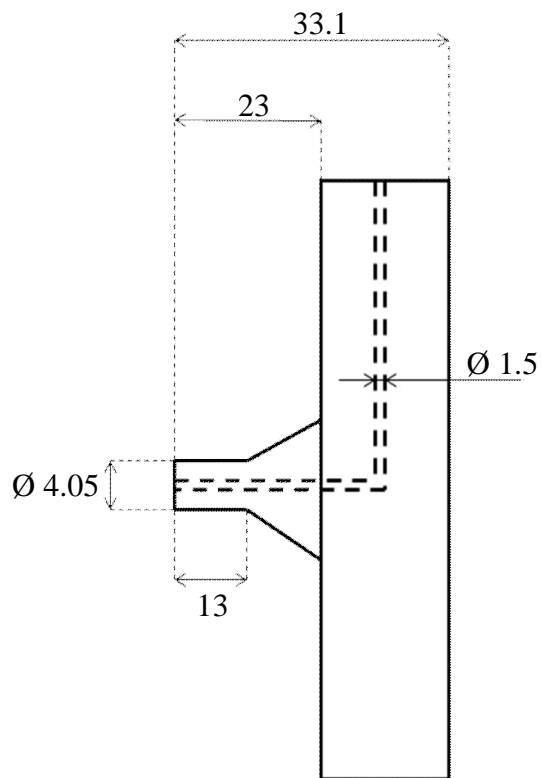
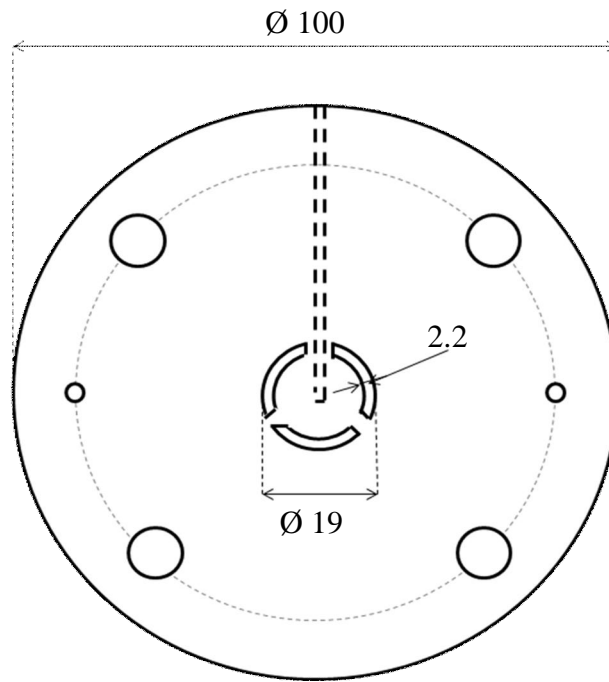


OSA 2



OSA 3

(3/4)



OSA 4

(4/4)

